JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, O. FISCHER, F. FOERSTER
P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

PROF. DR. B. RASSOW
LEIPZIG

BAND 127

1930

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

Wiederabdruck der im „Journal für praktische Chemie“ veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet. Aufsätze, die zur Veröffentlichung im „Journal für praktische Chemie“ bestimmt sind, sind zu senden an die Verlagsbuchhandlung Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b

Printed in Germany

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Chem. Lib.
Haur.

Inhalt

zu Band 127

(Neue Folge)

Erstes, zweites, drittes und viertes Heft

(Juli 1930)

Seite

Mitteilung aus dem Laboratorium für organische Chemie an der Universität Kasan.

B. A. Arbusow und B. M. Michailow: Über die Oxydation des d-Δ^3-Carens und α-Pinens mit Perbenzoesäure und Peressigsäure 1

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.

L. Vanino: Über neue Leuchtfarbenvorschriften. (9. Mitteilung) 16

H. van Erp: Zur Kenntnis der halogenierten Nitro-phenole 20

Mitteilung aus dem Chemisch-technischen Laboratorium der Technischen Hochschule München.

Hans Th. Bucherer und Cyrano Tama: Über die Bildung von Diazooxyverbindungen. Ein Beitrag zum Mechanismus der Azofarbstoffkupplung 39

Mitteilung aus dem Organisch-Chemischen Laboratorium der II. Moskauer Universität.

L. N. Lewin: Über die Oxydation von Sulfiden mittels Benzoylhydroperoxyd (III. Mitteilung) 77

Mitteilung aus dem Laboratorium der organischen Chemie an der Universität Kasan.

B. A. Arbusow und B. M. Michailow: Über die Oxydation ungesättigter Verbindungen durch Peressigsäure 92

Mitteilung aus dem Laboratorium für Organ. Chemie der Universität Upsala (Prof. Dr. L. Ramberg).

Arne Fredga: Über cis- und trans-Tetrahydroselenophen-α,α'-dicarbonsäuren 103

a. L. H.

Fünftes, sechstes und siebentes Heft

(Juli 1930)

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Eidgen. techn. Hochschule Zürich.

Hans Machemer: Die Konstitution der Metallkomplexe indigoider Farbstoffe 109

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Bonn.

Paul Pfeiffer, D. J. du Plessis, J. Richarz und B. Stallmann: Aktivierungsversuche bei Stilbencarbonsäuren 169

Achtes, neuntes und zehntes Heft

(August 1930)

Mitteilung aus dem Mediz.-chem. Institut der Kgl. Universität in Zagreb (Vorstand: Prof. Dr. Fr. Bubanović).

Josip Mikšić, Adolf Režek und Zvonimir Pinterović: Über die Reaktion von Glyoxal mit Resorcin 189

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Deutschen Universität in Prag.

Hans Waldmann: Über eine neue Synthese in der 1,2-Naphthanthrachinonreihe 195

Mitteilung aus dem Organisch-Chemischen Laboratorium der II. Universität zu Moskau (Prof. Nametkin).

Wssewolod Nekrassow und N. Melnikow: Über die Ester der halogenierten Alkohole. (III. Mitteilung) 210

Mitteilungen aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Marburg a. d. L.

K. Brand und Walter Bausch: Über Verbindungen der Tetraarylbutanreihe. (10. Mitteilung) 219

K. Brand, Otto Horn und Walter Bausch: Die elektrochemische Darstellung von 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetraphenetyl-butin-2 und von 1,1,4,4-p,p′,p″,p‴-Tetra-(chlorphenyl)-butin-2. (11. Mitteilung) 240

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Köln.

Joseph Loevenich, Wilhelm Becker und Theobald Schröder: Reaktionsfähigkeit von Halogenkohlenwasserstoffen. IV. 248

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.

Arnold Weißberger und Herbert Bach: Über die Reduktion von Benzoin mit Natriumamalgam in Alkohol 260

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

Josef Zehenter und Friedrich Plass: Über gemischte Oxysulfone der aromatischen Reihe. (II. Mitteilung) 263

Elftes und zwölftes Heft

(September 1930)

Mitteilung aus dem Laboratorium für Organische Chemie an der Universität Upsala (Prof. Dr. L. Ramberg).

J. A. Reuterskiöld: Spaltung der Äthylen-bis-sulfonessigsäure in alkalischer Lösung. (Sulfinessigsäure und Oxyäthylsulfonessigsäure.) 269

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Hamburg.

Ernst Jantzen und Carl Tiedcke: Über das Zerlegen der Säuren aus Erdnußöl unter Verwendung neuer Prinzipien bei der fraktionierten Destillation. Mit 3 Figuren 277

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.

W. Dilthey und J. Friedrichsen: Zur Kenntnis der Oxido-Oxazole. (Die Reaktionsfähigkeit positivierter Wasserstoffatome. IV.) 292

Mitteilung aus dem Organischen Institut der Deutschen Technischen Hochschule Prag (Prof. Dr. F. Wenzel).

Ernst Eigenberger: Über ein Isoprensulfon . . . 307

Mitteilung aus dem Institut für organ. Chemie der Techn. Hochschule Dresden.

Wilhelm Steinkopf und Herbert Teichmann: Über Verbindungen von Jodoform, Bromoform und Chloroform mit quartären und ternären Salzen. (4. Mitteilung) 337

Mitteilung aus dem Laboratorium für organische Chemie an der Universität Kazan

Über die Oxydation des d-Δ^3-Carens und α-Pinens mit Perbenzoesäure und Peressigsäure

Von **B. A. Arbusow** und **B. M. Michailow**

(Eingegangen am 17. Februar 1930)

Bereits 1910 hat N. A. Prileshajew[1]) gezeigt, daß die Perbenzoesäure mit ungesättigten Verbindungen unter Bildung der entsprechenden Oxyde leicht reagiert.

Die Oxydation mit Perbenzoesäure erfolgt bei niedriger Temperatur, in entwässertem Lösungsmittel, pflegt — zum mindesten für Verbindungen mit nichtkonjugierten Doppelbindungen — lediglich in einer Richtung ohne Nebenreaktion zu verlaufen und vermag nicht nur als Methode der Darstellung von Oxyden der ungesättigten Verbindungen, sondern auch als zuverlässiges Reagens für die quantitative Bestimmung von Doppelbindungen, worauf N. A. Prileshajew aufmerksam macht, zu dienen.

Weiterhin haben die Arbeiten von Derx[2]), J. Boeseken und Blumberger[3]), S. S. Nametkin[4]), H. Meerwein[5]) u. a. nachgewiesen, daß die Perbenzoesäure auch für die quantitative Bestimmung der isomeren ungesättigten Verbindungen in einem Gemisch solcher benutzt werden kann, da die Oxydationsgeschwindigkeit der Isomeren verschieden ist, sowie daß sie auch für die Bestimmung des Reinzustandes einiger Terpene in Betracht kommt.[6])

---

[1]) Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **43**, 1387 (1911).
[2]) Derx, Ch. Abs. **16**, 3081.
[3]) J. Boeseken u. Blumberger, Centralbl. **1925**, I, 1597.
[4]) Nametkin u. Brüssoff, dies. Journ. **112**, 169 (1926).
[5]) H. Meerwein, ebenda **113**, 9 (1926).
[6]) a. a. O.

Der unmittelbare Vorgang der Oxydation ungesättigter Verbindungen durch Perbenzoesäure kann in nachstehendem Schema zur Anschauung gebracht werden:

$$C_6H_5COOOH + >C{=}C< \rightarrow C_6H_5{-}COOH + >\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{C{-}C}<$$ [1]

In den letzten Jahren ist eine Reihe interessanter Arbeiten J. Boeseken und seiner Mitarbeiter[2]) über die Oxydation der ungesättigten Verbindungen mit Doppelbindungen durch Peressigsäure erschienen.

Aus seinen auf experimentellem Wege erzielten Ergebnissen zieht J. Boeseken den Schluß, daß die Oxydation mit Perbenzoesäure und die durch Peressigsäure einen verschiedenen Verlauf nehmen. Die erstere erzeuge stets Oxyde der entsprechenden Äthylene, während die letztere Glykolacetate hervorbringe.

Bei Verseifung der Acetate ergaben sich Glykole derselben Konfiguration, wie sie die bei der Hydratisierung der Oxyde gewonnenen Glykole (Transglykole) aufwiesen.

Die eigentliche Einwirkung der Peressigsäure besteht nach J. Boeseken[3]) „zunächst in einer einfachen Addition an die Doppelbindung. Erfolgt diese schnell und wird das gebildete Produkt langsam acetyliert, so entsteht ein Monoacetat, ein Gemisch von Monoacetaten. Wird das Produkt schnell acetyliert, so bilden sich mehr oder weniger große Mengen von Diacetat(en). Erfolgt die Addition langsam, so kann unter Umständen das Monoacetat völlig zum Diacetat acetyliert werden, oder auch das Molekül kann an einer anderen Stelle angegriffen werden unter Bildung komplizierterer Produkte."

Die Oxydation mit Peressigsäure bewerkstelligte Boeseken in einer Eisessigsäure- oder Chloroformlösung.

---

[1]) Prileshajew, a. a. O., 1913; J. Boeseken u. Blumberger, a. a. O.

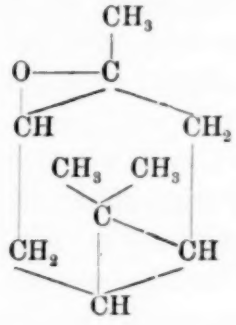
[2]) J. Boeseken, Centralbl. **1927**, I, 725; **1928**, II, 145; J. Boeseken u. G. Elsen, ebenda **1928**, II, 145; Boeseken u. Cohen, ebenda; Boeseken u. Elsen, ebenda **1929**, I, 2400.

[3]) J. Boeseken u. Elsen, a. a. O.

In einer Untersuchung der Derivate des d-Δ^3-Carens drängte sich uns die Notwendigkeit auf, Oxydationsversuche mit Perbenzoesäure wie mit Peressigsäure am d-Δ^3-Caren anzustellen.

J. L. Simonsen und Pillay[1]) hatten 1928 bei der Oxydation des d-Δ^3-Carens mit 30% Perhydrol in Eisessigsäure ein optisch inaktives Glykol erhalten, das sie zum Unterschied von dem bei der Oxydation des Carens mit Permanganat durch Simonsen erzielten d-Δ^3-Caren-α-Glykol — d-Δ^3-Caren-β-Glykol nannten.

Durch Schwefelsäureeinwirkung auf das β-Glykol gewannen Simonsen und Pillay eine Verbindung, die sie als ein Oxyd des d-Δ^3-Carens von folgender Struktur ansahen:



Dieses Oxyd ließ sich mit verdünnten Säuren nicht im mindesten hydratisieren und besaß im Vergleich mit den Oxyden anderer bicyclischer Terpene eine Reihe noch anderer ungewöhnlicher Eigenschaften.[2])

Alles dieses ließ uns den Versuch machen, das Oxyd des d-Δ^3-Carens auf anderem Wege zu gewinnen. Bei Oxydation des d-Δ^3-Carens mit Perbenzoesäure in Ätherlösung erhielten wir eine gute Ausbeute an d-Δ^3-Carenoxyd, das sich in sämtlichen Eigenschaften von dem Simonsenschen unterschied und den Oxyden der α- und γ-Pinene nahekam. Das von uns gewonnene Oxyd ist bei Einwirkung von verdünnten Säuren leicht hydratisierbar, wobei es das Simonsensche β-Glykol ergibt. Da das β-Glykol bei der Oxydation des Carens mit

[1]) J. L. Simonsen u. P. Pillay, Journ. Chem. Soc. **1928**, 356.

[2]) Vgl. die Oxyde des α- und β-Pinens. N. A. Prileshajew u. Werschme, Wschr. d. J. R. Ph.-Ch. Ges. **61**, 445 (1929).

Perhydrol in Eisessig, d. h. durch die sich dort bildende Peressigsäure entsteht[1]), so interessierte es uns, die Einwirkung der Peressigsäure auf das Δ^3-Caren genauer kennen zu lernen.

Nach den Arbeiten J. Boesekens war die Bildung von Mono- oder Diacetaten zu erwarten, deren Verseifung β-Glykol ergeben mußte. Wirklich erhielten wir bei der Oxydation des d-Δ^3-Carens mit Peressigsäure in Eisessigsäurelösung ein Monoacetat (allem Anschein nach richtiger gesagt ein Gemisch von Monoacetaten) des Glykols und bei alkalischer Verseifung desselben das β-Glykol des Carens.

Als jedoch die Oxydation in wasserfreier Ätherlösung wiederholt wurde, war das Resultat ein etwas unerwartetes. Bei der Oxydation in Trockenätherlösung ergab sich fast ausschließlich ein d-Δ^3-Carenoxyd, das in seinen Eigenschaften identisch war mit dem von uns bei Oxydation durch Perbenzoesäure erzielten Oxyd und die gleiche Ausbeute wie dieses aufwies.

Die Bildung eines Oxyds als einzigen Reaktionsproduktes stand in starkem Widerspruch zu Boesekens Schema und daher schien es uns notwendig, die Oxydationsversuche mit Peressigsäure in Ätherlösung auch am α-Pinen anzustellen.

Und da ergab sich ebenso wie beim Caren bei der Oxydation in trocknem Äther als einziges Reaktionsprodukt ein Pinenoxyd ohne jegliche Spuren von Monoacetaten.[2])

Diese Resultate bekunden unmißverständlich, daß das Boesekensche Schema nicht überall anwendbar ist.

Die Nichtübereinstimmung unserer Befunde mit Boesekens Schema läßt sich von zwei Annahmen aus erklären: 1. daß bei der Oxydation mit Peressigsäure nicht deren Bindung an die Doppelbindung, sondern vielmehr Entstehung eines Oxyds erfolgt, welches unter der Einwirkung der Essigsäure, die in Boesekens wie in unseren Versuchen in der Peressigsäure in beträchtlicher Menge enthalten ist und auch unter dem Oxydationsvorgang sich bildet, weiterhin monoacety-

[1]) Vgl. J. Sward, **127**, 1632 (1925); Meerwein, a. a. O.

[2]) G. G. Henderson u. Sutherland, Journ. Ch. Soc. **101**, 2288 (1912) erhielten bei der Oxydation eines Pinens mit 30prozent. Wasserstoffsuperoxyd in Eisessigsäure ein kompliziertes Gemisch eines Produktes, das hauptsächlich aus α-Terpineol und Bornylacetat bestand.

lierte Glykolderivate zu ergeben vermag, und 2. daß das Lösungsmittel im Verlauf der Oxydation mit Peressigsäure eine Rolle spielt und je nach seiner Beschaffenheit die Reaktionsprodukte verschieden sein können.

Für die erstere Annahme scheint, abgesehen von der unmittelbaren Tatsache, daß wir sowohl vom Caren wie vom Pinen Oxyde erzielten, auch ein von uns angestellter Versuch mit Einwirkung von Eisessigsäure auf das Pinenoxyd zu sprechen.

Die Reaktion verläuft überaus energisch mit starker Wärmeentwicklung und das Ergebnis sind hochsiedende Produkte, die wir vorerst noch nicht näher untersucht haben. Dagegen waren bei der Einwirkung der Eisessigsäure auf ein Carenoxyd nach $2^1/_2$ tägigem Stehen bei Zimmertemperatur fast sämtliche Essigsäure und das Oxyd unverändert geblieben und das Ergebnis war lediglich eine geringe Menge höher siedender Fraktionen, die mit acetylierten Carenglykolderivaten nichts gemein hatten.

Bei der Oxydation des Carens mit Peressigsäure in Eisessigsäurelösung hingegen bildet das Monoacetat des Glykols das Hauptreaktionsprodukt.

Was die zweite Annahme anbelangt, so sprechen die in der Literatur vorhandenen Angaben über die Oxydation ungesättigter Verbindungen mit Perbenzoesäure sowohl in Kohlenstofftetrachlorid, Chloroform, wie in Ätherlösung mit hinreichender Deutlichkeit dafür, daß das Lösungsmittel lediglich die Geschwindigkeit der Oxydation beeinflußt.

Daher war auch für die Peressigsäure ein ähnlicher Einfluß zu erwarten.

Ein von uns angestellter Versuch mit Oxydation des Pinens in Chloroformlösung, d. h. unter den Bedingungen der Boesekenschen Versuche erbrachte die Bestätigung unserer Vermutung. Bei der Oxydation des Pinens in Chloroformlösung ergab sich ebenso wie in der Ätherlösung als Hauptreaktionsprodukt Pinenoxyd. Außerdem erhielten wir in Chloroformlösung eine recht erhebliche Anzahl von hochsiedenden Fraktionen, die in ihren Eigenschaften den an der Einwirkung der Essigsäure auf das Pinenoxyd entstandenen Produkten

nahekamen, d. h. eine beträchtliche Menge eines — allem Anschein nach — Gemisches von Monoacetaten.

Ein wesentlicher Unterschied in der Darstellung der Peressigsäure in Boesekens und unseren Versuchen bestand darin, daß wir die Reaktionsprodukte des Wasserstoffsuperoxyds und Essigsäureanhydrids destillierten und dadurch die Peressigsäure von der als Katalysator benutzten Schwefelsäure trennten. Um nun festzustellen, ob nicht etwa die Schwefelsäure im Prozeß der Oxydation ungesättigter Verbindungen mittels Peressigsäure sowie in der Entstehung von acetylierten Derivaten eine Rolle spielt, stellten wir einen Oxydationsversuch am Pinen in Trockenätherlösung und mit Peressigsäure an, die nach Boeseken, d. h. mit Schwefelsäuregehalt dargestellt war.

Jedoch erhielten wir auch in diesem Falle ausschließlich Pinenoxyd. Aus unseren Versuchsergebnissen läßt sich, wenigstens für die von uns untersuchten Verbindungen, der bestimmte Schluß ziehen, daß sich auch bei der Oxydation der Äthylene mit Peressigsäure ebenso wie bei der Anwendung von Perbenzoesäure als erste Reaktionsprodukte die entsprechenden Äthylenoxyde ergeben.

Was die Bildung der acetylierten Derivate anbelangt, so ist uns die Entscheidung darüber, ob sie unter der Einwirkung der Essigsäure auf die Oxyde oder auf anderem Wege entstehen, im gegenwärtigen Stadium unserer Untersuchungen nicht möglich.[1])

---

[1]) Nach Abschluß vorliegenden Artikels kam uns ein Referat über den jüngst erschienenen Aufsatz von J. Boeseken, W. C. Smith, Gaster und M. Slooff (Chem. Centralbl. **1929**, II, 716) zu Gesicht über Oxydation des Methylesters der Linol- und einiger anderen Säuren mit Perbenzoesäure und Peressigsäure, wobei sich in diesem wie in jenem Falle Stearinsäuredioxydmethylester und nach dessen Verseifung das Dioxyd der Stearinsäure ergab. Leider ist aus dem kurzen Referat nicht zu ersehen, unter welchen Bedingungen Boeseken die Oxydation des Linolsäureesters mit Peressigsäure ausführte und wie er sich die Dissonanz erklärt, die im vorliegenden Falle dem von ihm gebotenen Oxydationsschema gegenüber zutage tritt.

Experimenteller Teil

Das d-Δ^3-Caren

500 g d-Δ^3-Caren, das den Gegenstand der weiteren Versuche bildete, werden aus russischem Kienöl durch fraktionierte Destillation mit dem Dephlegmator von A. E. Arbusow ausgeschieden. Das reine Caren wies nachstehende Konstanten auf:

Sdp. 57—58° bei 12 mm, 172—173° bei 760 mm. d_{21} 0,8568.

$$(\alpha)_D^{21} + 15{,}21 \frac{\alpha_v}{\alpha_j} 1{,}159$$

und gab eine Reihe charakteristischer Derivate: Nitrosat[1]) mit Zersetzungsp. 142°. Nach der zweiten Umkrystallisierung aus Chloroform–Methylalkohol Zersetzungsp. 145°, α-Glykol mit Schmp. 70—71°[2]), β-Glykol nach Simonsen[3]) mit Schmelzpunkt 89,5—90,5°.

Oxydation des d-Δ^3-Carens mit Perbenzoesäure

Eine bis auf 0° abgekühlte Lösung des d-Δ^3-Carens mit Sdp. 57—58° bei 12 mm (87 g) in 300 ccm wasserfreiem Äther wurde unter Schütteln zu einer bis auf 0° abgekühlten, 10,3 g aktiven Sauerstoff enthaltenden Perbenzoesäureätherlösung (1200 ccm) zufließen gelassen. Nach 26 Stunden wurde das Reaktionsprodukt mit Lauge gewaschen, mit geschmolzener Pottasche getrocknet, der Äther verjagt und der erhaltene Rest (96 g) im Vakuum mit starkem Dephlegmator destilliert.

Es ergaben sich nachstehende Fraktionen (p = 12,5 mm):

1.	63—75°	17,4 g
2.	75—83	61,5
3.	83—107	13,7
	Rest	2,5

Nach den vier fraktionierten Destillationen wurde die Fraktion mit Sdp. 79—80° (13 mm) oder 126—127° (103 mm) in der Menge von 53,7 g ausgeschieden. Die Analyse dieser Fraktion ergab folgende Resultate:

Einwage 0,1131 g Subst.: 0,3265 g CO_2, 0,1106 g H_2O.

$C_{10}H_{16}O$	Ber. C 78,88	H 10,60
	Gef. „ 78,72	„ 10,85

[1]) J. L. Simonsen, J. Chem. Soc. **117—118**, 570.

[2]) W. Krestinsky u. F. Szolodky, Journ. Prikladnoj Chimiji II, 350 (1929).

[3]) J. L. Simonsen u. P. Pillay, J. Chem. Soc. **1928**, 359.

Das gewonnene d-Δ^3-Carenoxyd bestand aus einer beweglichen farblosen Flüssigkeit mit intensivem charakteristischen Geruch, der an den Duft der Fichte erinnerte, und wies folgende Konstanten auf:

$$d_0^0\ 0{,}9623\ d_0^{20}\ 0{,}9464\ |\alpha|_D^{20} + 13{,}05^0.$$

$$\alpha_\nu = +14{,}70^0\quad \alpha_j = +13{,}08^0\quad \frac{\alpha_\nu}{\alpha_j} = 1{,}124$$

Die Eigenschaften unseres d-Δ^3-Carenoxyds waren von denen des Simonsenschen und Pillayschen d-Δ^3-Caren-l-oxyds scharf verschieden, wie aus der folgenden vergleichenden Tabelle hervorgeht:

Autor	Siedepunkt	Spez. Gew.	$\lvert\alpha\rvert$ D
Simonsen und Pillay. . .	a) 150—153° 99 mm	d_{30}^{30} 0,961	—
	b) 155—159° 99 mm	d_{30}^{30} 0,9794	$\lvert\alpha\rvert_D^{30} = -39{,}16^0$
B. Arbusow und B. Michailow	126—127° 103 mm	d_0^{20} 0,9464	$\lvert\alpha\rvert_D^{20} = +13.05^0$

Ausbeute an d-Δ^3-Carenoxyd mit Einbeziehung der (in den Grenzen von 4°) nachsiedenden Fraktionen 70 % der Theorie.

Das d-Δ^3-Karenoxyd vereinigt in sich mit drei Atomen Brom und bildet anscheinend eine Verbindung des Schützenbergerschen Perbromid-Typus (zu 1,02 g Oxyd waren 1,622 g Br hinzugekommen; die Berechnung des Br_3-Hinzutritts lautete auf 1,611 g). Das gewonnene Produkt stellt ein dickes, gelbliches, nichtkrystallisierendes Öl dar.

Hydratisierung des d-Δ^3-Carenoxyds

5 g Carenoxyd werden mit 25 ccm 1prozent. Schwefelsäure 1 Stunde lang in Zimmertemperatur umgeschüttelt, die ausgefallenen Glykolkrystalle filtriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

Nach Umkrystallisieren aus Petroleumäther ergab sich Schmp. 89—90°. Mischprobe mit β-Glykol ließ den Schmelzpunkt unverändert. Aus heißem Wasser Krystallisation in glänzenden, wohl ausgebildeten schönen Täfelchen, die Borsäurekrystallen ähneln. Schmelzpunkt des Monohydrats 74 bis

75°. Glykolausbeute 2,5 g oder 46,5 % der Theorie. Aus den Filtraten wurde nach Abscheidung des β-Glykols ein Öl mittels Äthers ausgezogen, das sich durch süßen Geruch auszeichnete (1,6 g). Dieses Produkt wurde nicht näher untersucht.

Darstellung der Peressigsäure

Die Peressigsäure wurde auf folgende Weise dargestellt: 55—65proz. Wasserstoffsuperoxyd wurde zu frisch destilliertem, schneegekühltem Essigsäureanhydrid plus 1—2 Tropfen Schwefelsäure vorsichtig zufließen gelassen. Das Essigsäureanhydrid wurde in einem auf Bindung des im Wasserstoffsuperoxyd enthaltenen Wasser berechneten Überschusse genommen. Das Reaktionsprodukt wurde die Nacht über stehen gelassen und am folgenden Tage im Vakuum destilliert. Die Fraktion 35 bis 40° bei 26 mm wurde ausgeschieden und stellte eine 40 bis 50prozent. Lösung von Peressigsäure in Essigsäure dar. Von Wasserstoffsuperoxyd (Titrierung mit Permanganat) waren in der Lösung gewöhnlich nur Spuren vorhanden.

Oder aber die Peressigsäure wurde nach der Vorschrift von d'Ans hergestellt. 70—75 % H_2O_2 [1]) wurden zu einer berechneten Menge Essigsäureanhydrid plus einer beträchtlichen Menge Schwefelsäure (22 g H_2SO_4 auf 102 g Essigsäure anhydrid) unter Abkühlung mit Schnee gefügt. Am nächsten Tage wurde das Reaktionsprodukt destilliert. Die Fraktion 35—36° bei 29 mm stellte 75prozent. Peressigsäure dar und war in den meisten Fällen frei von Wasserstoffsuperoxyd.

Oxydation des d-Δ^3-Carens mit Peressigsäure in Eisessigsäurelösung

Zur Oxydation wurden genommen 75 g Caren, 98,6 g einer 45prozent. Peressigsäurelösung in Essigsäure und 400 g Eisessigsäure. Das Caren wurde der Peressigsäurelösung in Essigsäure unter Umschütteln vorsichtig zufließen gelassen.

---

[1]) Bei der Destillation von 29,5prozent. Wasserstoffsuperoxyd im Vakuum mit Dephlegmator der Bauart A. E. Arbusow ergibt sich im Rückstand sofort 70—75 % H_2O_2. In einem der Versuche wurden aus 300 g 29,5prozent. H_2O_2 erzielt: 1. Fraktion 112 g 1,5 % H_2O_2; 2. Fraktion 74 g 9,7prozent. H_2O_2; Rückstand im Destillierkolben 96,3 g 71,5prozent. H_2O_2.

Hierbei erfolgte Wärmeentwicklung und die Temperatur stieg bis auf 50°.

Nach 20 Stunden wurde das Reaktionsgemisch, das noch 4,8 g Peressigsäure enthielt, der fraktionierten Destillation im Vakuum unterzogen.

Es ergaben sich nachstehende Fraktionen:

1.	31—37°	bei 18 mm	Essigsäure
2.	37—48	„ 17 „	37 g
3.	48—95	„ 12 „	24,7 g
4.	95—170	„ 12 „	51,0 g
5.	170—215	„ 12 „ + Rückstand	4,8 g

Erneute Destillation der Fraktionen 3—5 lieferte nachstehende Ergebnisse (12 mm):

1.	50—75°	3 g
2.	75—110	15,2 g
3.	110—135	4,5 g
4.	135—155	35,4 g
5.	155—215	9,0 g

Die Fraktion 75—110°, die, dem Siedepunkt nach zu urteilen, Carenoxyd enthalten mochte, wurde bei Zimmertemperatur mit 5prozent. Schwefelsäure (100 ccm) hydratisiert. Beim Schütteln fiel nach einer Stunde ein krystallinischer β-Glykolniederschlag aus. Nach fünfstündigem Umschütteln wurde der Niederschlag abfiltriert und mit Petroläther gewaschen. Ausbeute an β-Glykol 9,9 g mit Schmp. 75°.

Die Destillation der Fraktion 135—155° (12 mm) ergab nachstehende weitere Fraktionen:

1.	134—139°	11 mm	10,6 g	d_{17} 1,037
2.	139—141°	11 „	12,3 g	d_{17} 1,049
3.	141—145°	11 „	6,6 g	—

Die Fraktionen 1 und 2 stellen dicke, schwerflüssige, farblose Flüssigkeiten dar. Die Analyse der Fraktion 139 bis 141° (11 mm) ergab nachstehende Resultate:

Einwage I. 0,1658 g Subst.: 0,4156 g CO_2, 0,1530 g H_2O. — II. 0,1084 g Subst.: 0,2710 g CO_2, 0,0993 g H_2O.

$C_{12}H_{20}O_3$	Ber. C 67,87	H 9,50
	Gef. I. „ 68,34	„ 10,25
	II. „ 68,17	„ 10,14

Das erzielte Produkt stellte demnach anscheinend ein Gemisch von Monoacetaten des d-Δ^3-Caren-Glykols vor. Bei der Verseifung eines Monoacetates mit Ätzkali ergab sich β-Glykol. In einem der Versuche wurde 1 g Substanz mit

Siedepunkt 134—139 (11 mm) mit 20 ccm 10 prozent. KOH verseift. Die Verseifung erfolgte durch 5 stündiges Schütteln unter Erhitzung bis zu 50°. Der gewonnene krystallinische Niederschlag zeigte nach dem Waschen mit Petroläther den Schmelzpunkt 73° (0,3 g). Nach dem Umkrystallisieren des getrockneten Glykols aus Petroläther hatte das β-Glykol den Schmp. 89—90°.

Oxydation des d-Δ^3-Carens mit Peressigsäure in trocknem Äther

127 g eines Gemisches von Peressig- und Essigsäure (Gesamtgehalt beider an Peressigsäure 60 g) werden mit 900 ccm trocknem Äther verdünnt. Zu dieser Lösung werden nach dem Abkühlen bis auf 0° 100 g Caren langsam zufließen gelassen (Überschuß an Peressigsäure 4 g). Die Reaktion verläuft unter Wärmeentwicklung und die Temperatur steigt bis auf 25—30°.

Nach 40 Stunden wurde Lösung mit KOH neutralisiert, mit geschmolzener Pottasche getrocknet, der Äther verjagt und der Rückstand (125 g) mit starkwirkendem Dephlegmator im Vakuum bei 10,5 mm destilliert.

1. 68— 76°	43,5 g
2. 76— 82°	44,0 g
3. 82—118°	11,3 g
Rückstand	6,0 g

Nach drei Destillationen waren das Ergebnis nachstehende Fraktionen (10 mm):

1. 55 — 70°	10 g
2. 70 — 75,5°	15,9 g
3. 75,5— 77°	52,8 g
4. 77 — 81°	8,7 g
5. 81 —107°	5,3 g
6. 107 —118°	3,4 g
Rückstand	6 g

Die Fraktion 3 (Sdp. 75,5—77° bei 10 mm) hatte den charakteristischen, an Fichtenduft erinnernden starken Geruch und stellte dem Siedepunkt und allen anderen Konstanten nach zu urteilen, nichts anderes als reines Carenoxyd dar. Die Fraktionen 2 und 4 bestanden gleichfalls in der Hauptsache aus Karenoxyd. Bei der Hydratisierung der 2. bis 4. Fraktion (77,4 g) mit 1 prozent. Schwefelsäure bei Zimmer-

temperatur ergaben sich 36,7 g Monohydrat des β-Glykol. Die Umkrystallisierung aus heißem Wasser ergab schuppenartige Krystalle mit Schmp. 75°. Die Ausbeute an β-Glykol ist bei der Hydratisation die gleichen wie bei dem durch Oxydation mit Perbenzoesäure erhaltenen Oxyd (45—50 % der Theorie).

Die 6 g Rückstand von der Fraktionierung wurden destilliert, wobei die Hauptmenge innerhalb der Grenzen 134—147° (13 mm) überging (3,7 g).

Bei der Oxydation des d-Δ^3-Carens mit Peressigsäure in Trockenätherlösung wird demnach als Hauptreaktionsprodukt Carenoxyd mit 69 % der Theorie und eine geringe Menge Glykol-Monoacetat (3,7 g oder 2,37 % der Theorie) erzielt.

Das α-Pinen

Das Pinen war aus russischem Harzterpentinöl von P. silvestris ausgeschieden worden und zeigte folgende Konstanten:

Siedepunkt 45° (12 mm). d_4^{20} 0,8585. $[\alpha]_D^{20} = +33{,}37°$.

$\alpha_j = +29{,}84°$. $\alpha_\nu = +33{,}82°$. $\frac{\alpha_\nu}{\alpha_j}$ 1,1333.

Oxydation des Pinens mit Peressigsäure in trocknem Äther

Zur Verwendung kamen 30 g Pinen, 42 g einer Lösung von Peressigsäure in Essigsäure mit einem Gesamtgehalt an Peressigsäure von 18 g (1,2 g Überschuß) und 540 ccm trockner Äther. Bei dem vorsichtigen Zufließenlassen des Pinens zur ätherischen Peressigsäurelösung und häufigem Schütteln war eine geringe Temperatursteigerung zu beobachten (von 15° auf 25°).

Nach 42 Stunden wurde die Lösung (die 4,28 g reaktionslos gebliebene Peressigsäure enthielt) in der Kälte mit Ätzkali neutralisiert, mit geschmolzener Pottasche getrocknet, der Äther verjagt und der Rückstand (34,2 g) im Vakuum mit starkwirkendem Dephlegmator bei 13,5 mm fraktioniert. Es ergaben sich die Fraktionen:

1. 47—71° . . . . . 4,7 g
2. 71—75,5° . . . . . 24,2 g

Erneute Fraktionierung (12 mm):

1. 40—71° . . . . . 7 g
2. 71—71,5° . . . . . 21,7 g

Die Fraktion vom Sdp. 71—71,5° (12 mm) stellte eine leichtflüssige farblose Flüssigkeit mit starkem, Kampfergeruch dar und war, ihren Konstanten nach zu schließen, reines Pinenoxyd.[1])

$$d_0^{20}\ 0{,}9630. \quad [\alpha]_D^{20} = +76{,}92°$$

$$\alpha_j = +77{,}21°. \quad \alpha_\nu = +87{,}30°. \quad \alpha_C = +58{,}92°. \quad \alpha_F = +114{,}51°$$

$$\frac{\alpha_\nu}{\alpha_j} = 1{,}131. \quad \frac{\alpha F}{\alpha C} = 1{,}942$$

Mit den Angaben in der Literatur übereinstimmend ist das gewonnene Pinenoxyd in Gegenwart von Mineralsäurespuren leicht hydratisierbar und ergibt als Hauptprodukt Sobrerol.

1 g Pinenoxyd gab bei der Hydratisierung in Gegenwart von Schwefelsäurespuren 0,5 g Sobrerol mit Schmp. 150° nach Umkrystallisierung aus Alkohol.

Fraktion 1 mit Sdp. 45—71° (12 mm) enthielt eine erhebliche Menge nicht in Reaktion getretenen Pinens (Siedepunkt nach Abscheidung des Oxyds durch Hydratisierung 155—160°). Ausbeute an Pinenoxyd, das nicht in Reaktion getretene Pinen mit eingerechnet, 88,6 % der Theorie.

Oxydation des Pinens mit Peressigsäure in Chloroformlösung

In die Reaktion kamen 30 g Pinen, 64,4 g Lösung Peressigsäure in Essigsäure mit 16,9 g Peressigsäuregehalt und 560 ccm frisch destilliertes Choroform.

Das Pinen wurde in Chloroform gelöst, die Lösung auf 0° abgekühlt und zu ihr die Peressigsäure vorsichtig nach und nach hinzugetan. Die in Chloroform schwer lösliche Peressigsäure bildet eine Schicht auf der Oberfläche der Lösung.

Nach 30 Stunden wurde die (1,65 g Peressigsäure enthaltende) Lösung mit Ätzkali neutralisiert, mit Pottasche ge-

[1]) Prileshajew, Journ. d. Russ. Phys. Chem. Ges. **51**, 460 (1919); Nametkin, ibid. **55**, 60 (1924).

trocknet, das Chloroform verjagt und der Rückstand (39,3 g) im Vakuum (11 mm) fraktioniert.

1. 70— 90°	16,8 g
2. 90—145°	5 g
Rückstand	2,9 g

Zum Schluß der Fraktionierung fiel im Kühler und in der Vorlage ein krystallinisches Produkt in geringer Menge aus.

Nach zwei Destillationen lagen nachstehende Fraktionen vor (11 mm):

1. 70— 71°	7 g
2. 71— 74°	5,2 g
3. 74—130°	3,4 g
4. 130—134—149°	2,2 g
5. 140—155°	2,5 g

Fraktion 1 mit Sdp. 70—71° (11 mm) bestand aus reinem Pinenoxyd, wie sich durch Messung ihrer physikalischen Konstanten und die Darstellung von Sobrerol mit Schmp. 150° beim Hydratisieren nachweisen ließ.

Fraktion 2 enthielt in der Hauptsache Pinenoxyd. Die Hauptmasse der Fraktion 4 ging zwischen 130—134° (11 mm) über und bildete eine ziemlich dicke, farblose Flüssigkeit.

Einwage 0,1135 g Subst.: 0,2994 g CO_2, 0,1046 g H_2O.

$C_{12}H_{20}O_3$	Ber. C 67,87	H 9,50
$C_{10}H_{16}O$	„ „ 78,88	„ 10,60
	Gef. „ 71,93	„ 10,23

Fraktion 4 stellte demnach offenbar ein Gemisch von Monoacetat und Pinenoxyd dar. (60 % Monoacetat und 40 % Oxyd.)

Das krystallinische Produkt zeigte nach der Umkrystallisierung aus Alkohol Schmp. 150° und war demnach Sobrerol.

Einwirkung der Essigsäure auf das Pinenoxyd.

Zu 10 g Pinenoxyd werden nach und nach 15 g Eisessigsäure gefügt. Die Reaktion verlief äußerst heftig und trotz Kühlung in kaltem Wasser stieg die Temperatur der Flüssigkeit auf 70°. Nach 3 Stunden wurde das Reaktionsprodukt unter vermindertem Druck fraktioniert:

1. 28— 90° (13 mm)	14 g
2. 90—155° (13 „)	8 g
Rückstand	2 g

Die erste Fraktion wurde mit Lauge titriert und enthielt 11 g Essigsäure. Die zweite Fraktion stellte eine ziemlich dicke Flüssigkeit dar, die nicht weiter untersucht wurde.

Die Reaktion zwischen Eisessigsäure und dem Pinenoxyd verläuft unter derartiger Wärmeentwicklung, daß bei einem der Versuche die Temperatur im Reagenzglas mit 0,5 g Pinenoxyd und 0,5 g Eisessigsäure von 20 auf 73° stieg. Die Essigsäure tritt offenbar in die Reaktion ein, wirkt jedoch nicht katalytisch, da 1—2 Tropfen derselben eine merkliche Temperatursteigerung hervorrufen.

Einwirkung der Essigsäure auf das Carenoxyd

Zur Verwendung kamen 20 g reines Carenoxyd und eine berechnete Menge Eisessigsäure (7,9 g). Beim Zufließen der Essigsäure sehr schwache Wärmesteigerung um 1—2°. Nach Zusatz eines Tropfens Schwefelsäure zum Reaktionsgemisch hob sich die Temperatur um 4°. Nach 3 Tagen wurde das Produkt unter vermindertem Druck fraktioniert.

1.	32— 75°	13 mm
2.	75— 90°	13 „
3.	90—115°	13 „

Die erste Fraktion bestand aus Essigsäure, die zweite aus Carenoxyd. Gegen Ende der Destillation begann der Kolbeninhalt zu verharzen, es zeigte sich Wasser. Die dritte Fraktion bildete eine bewegliche, unangenehm riechende Flüssigkeit von gelber Farbe. Mit Carenglykol-Mononacetat hatte sie nichts gemein.

Wir erfüllen eine angenehme Pflicht, wenn wir auch an dieser Stelle Herrn Professor A. E. Arbusow für sein wohlwollendes Verhalten gegenüber unserer Arbeit und seine fortlaufenden Ratschläge, deren wir uns erfreuen durften, unseren verbindlichsten Dank darbringen.

Vorstehende Arbeit ist durch die vom Ausschuß für Chemisation der Volkswirtschaft in der Sowjetunion dem Laboratorium bewilligten Mittel ermöglicht worden.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München

Über neue Leuchtfarbenvorschriften

(9. Mitteilung)

Von **L. Vanino**

(Eingegangen am 14. März 1930)

Im Anschluß an frühere Mitteilungen über die Darstellung von Leuchtfarben scheint es mir geboten, noch einige neue Vorschriften folgen zu lassen, welche vorzügliche Produkte liefern und durch Verschiebung ihrer grundlegenden Komponenten zu den verschiedensten Nuancen führen, welche an Leuchtkraft nichts zu wünschen übriglassen.

Betreff der Ausgangsmaterialien möchte ich zunächst noch folgendes bemerken:

Als Ausgangsmaterial wurden die als pro analysi oder purissimum bezeichneten Chemikalien verwendet.[1]) Als Calciumoxyd kann auch das als Calcium oxydatum e marmore bezeichnete Präparat benutzt werden. Das kolloide Wismut wurde meist von C. A. Kahlbaum bezogen. Die kolloiden Metalle, deren Verwendung schon im Jahre 1913 von mir und P. Sachs angeregt wurde, können nicht immer mit Erfolg durch Metallsalze substituiert werden. So erzeugt z. B. das kolloide Wismut in den Mischungen meist einen wärmeren Ton als die berechnete Menge Wismut als Wismutnitrat. Bei dem Strontiumpräparat ist die Verwendung von Wismutnitrat an Stelle des kolloiden Wismuts ganz unzulässig.

Als Lithiumsalze können die Salze Lithiumsulfat, Fluorid, Phosphat und Carbonat Verwendung finden. Im allgemeinen hat sich das Lithiumsulfat und Fluorid am besten bewährt. Bei dem rotleuchtenden Phosphor[2]) ist wie seiner Zeit angegeben

[1]) Die von Lenard und Klatt vorgeschlagenen Reinigungsmethoden müssen nur für rein physikalische Untersuchungen berücksichtigt werden. Vgl. auch Tomaschek, Arbeitsmethoden in der anorg. Chemie von E. Tiede u. F. Richter, 4. B. 327 (1926).

[2]) Dies. Journ. **121**, 374 (1929).

wurde, das Phosphat vorzuziehen. Unter Natrium carbon. ist das Handelsprodukt Natrium carbon. sicc. zu verstehen.

Vielfache Versuche zeigten ferner, daß das Handelsprodukt Sulfur depur. zur Herstellung vorzüglicher Phosphore genügt. Betreffs der Reinigung des Schwefels sei hiermit auf eine Arbeit von R. von Hasslinger[1]) hingewiesen, der zeigte, daß jedes Handelsprodukt, auch der sog. Schwefel kryst. reinst., für wissenschaftliche Zwecke beim Kochen einen schwarzen Körper (Eisencarbid) abscheidet. Das Umkrystallisieren des Schwefels aus Schwefelkohlenstoff hat, wie genannter Chemiker zeigte, auf die Menge des abscheidenden schwarzen Körpers keinen merklichen Einfluß. Absolut eisenfreier Schwefel läßt sich nur durch vorsichtige Oxydation von sorgsamst gereinigtem Schwefelwasserstoff oder durch fraktionierte Destillation im Wasserstrahlvakuum herstellen.

Ganz besonders sei darauf hingewiesen, daß die zur Herstellung nötigen Stoffe feinst zu pulvern und eventuell zu sieben sind. Hierauf mischt man sie mit den gelösten Metallen bzw. Metallsalzen. Sämtliche Mischungen werden etwa 30—40 Min. in den glühenden Ofen eingesetzt oder 1 Stunde im Ofen erhitzt.[2]) Hier und da zeigen die Glühprodukte, die nach dem Erkalten zu prüfen sind, keine ganz einheitliche Farbe. In diesem Falle ist ein nochmaliges Glühen meist zweckmäßig.

Ich lasse im folgenden die Vorschriften folgen:

Violettblau

I.

Calciumoxyd	15,0
Strontiumhydroxyd	5,0
Schwefel	8,0
Magnesiumoxyd	1,0
Natriumcarbonat	3,0
Lithiumsulfat	1,0
Kolloides Wismut (0,3 : 100 Wasser)	6 ccm

[1]) Monatsh. **24**, 729 (1903). Vgl. auch Hönigschmid u. Holch, Vorversuche zur Atomgewichtsbestimmung des Schwefels, Diss. 1928, München.

[2]) Schon früher habe ich hingewiesen, daß die Phosphorescenz in ganz kurzer Zeit eintritt [dies. Journ. **123**, 86 (1929)]. Es hat sich aber gezeigt, daß sich durch längeres Erhitzen die Stabilität des Phosphors erhöht.

II.

Calciumoxyd	17,0
Strontiumhydroxyd	5,0
Schwefel	8,0
Lithiumfluorid	1,0
Magnesiumoxyd	1,0
Rubidiumnitrat (1 : 100 Wasser)	1,0 ccm
Kolloides Wismut (0,3 : 100 Wasser)	6 ccm

An Stelle von Rubidiumnitrat kann aus Rubidiumsulfat Anwendung finden. Auch mit 4 ccm Wismut erhält man ein schönes Produkt, ebenso mit Thalliumsalzen, jedoch ist der Ton nach obiger Vorschrift am wärmsten.

Violett

Calciumoxyd	20,0
Bariumhydroxyd	10,0
Schwefel	9,0
Natriumsulfat	1,0
Kaliumsulfat	1,0
Lithiumsulfat	1,5
Wismutnitrat (0,5 : 100 Alkohol)	2 ccm
Thalliumsulfat (0,5 : 100 Wasser)	1 ccm
Thorsulfat (0,5 : 100 Wasser)	0,5 ccm

An Stelle von Thallium und Thorsulfat können auch die Nitrate Verwendung finden.

Blau

Strontiumhydroxyd	15,0
Calciumoxyd	5,0
Schwefel	8,0
Magnesiumoxyd	1,0
Natriumcarbonat	3,0
Lithiumsulfat	1,0
Kolloides Wismut (0,3 : 100)	6 ccm

Grün

Strontiumhydroxyd	20,0
Schwefel	8,0
Magnesiumoxyd	1,0
Natriumcarbonat	3,0
Lithiumsulfat	1,0
Kolloides Wismut (0,3 : 100)	6 ccm

Die Masse zeigt eine hervorragende Phosphorescenz.

Die Mischungen erwärmen sich auf Zusatz der wäßrigen Metallösungen bei Gegenwart von Calciumoxyd, was im übrigen auf den Leuchteffekt keinen Einfluß hat, aber bei der Herstellung größerer Mengen störend wirken kann. Man kann daher, um dieses zu vermeiden, zweckmäßig das kolloide Wismut zuerst mit wenig Wasser und dann mit Alkohol versetzen, auch das Thornitrat ist in Alkohol löslich. Die geringen Wassermengen, welche den Mischungen durch das gelöste Rubidium oder Thalliumsalz beigemengt werden, rufen keine merkliche Erwärmung hervor.

Über rot- und gelbleuchtende Phosphore wurde erst jüngst berichtet.[1])

[1]) Dieses Journ. **121**, 374 (1929); **124**, 52 (1929).

Zur Kenntnis der halogenierten Nitro-phenole

Von **H. van Erp**

(Eingegangen am 17. Februar 1930)

Das 2-Chlor-3-nitro-phenol findet sich in der Literatur spärlich erwähnt. Über seine Darstellung liegt nur eine einzige Mitteilung vor; von Schlieper, aus 1893.[1]) Der Genannte brachte gepulvertes m-Nitro-phenol mit getrocknetem Chlorgas zusammen, erhielt ein phenolartiges Produkt von der Zusammensetzung $C_6H_3(OH)(NO_2)Cl$, war jedoch nicht imstande, endgültig zu bestimmen, ob es die Gruppierung $OH.NO_2.Cl$ als 1.3.2 oder als 1.3.6 hätte. Das Phenol selbst, kaum krystallisierbar, hatte den Schmp. 120°; sein Anisol, aus Ligroin umgelöst, schmolz bei *90°*.

In Anbetracht dieser Unsicherheit nahmen Meldola und Mitarbeiter im Jahre 1896[2]) Veranlassung, für die von Schlieper erhaltenen Verbindungen die Gruppierung 1.3.6 zu bevorzugen, nachdem sie das 6-Chlor-3-nitro-phenol, Schmp. 118 bis 119°, synthetisiert hatten.[3]) Im Jahre 1902[4]) erklärten sie sich jedoch für die andere Struktur, weil das 6-Chlor-3-nitro-anisol, Schmp. *83°*, inzwischen von Reverdin und Eckhard erhalten wurde.[5]) Sie betrachteten demnach das Chlornitro-phenol aus m-Nitro-phenol nunmehr als 2-Chlor-3-nitrophenol, eine Ansicht, die keineswegs über jeden Einwand erhaben erscheint.[6])

---

[1]) Ber. **26**, 2466 (1893).

[2]) Meldola, Woolcott und Wray, Journ. chem. Soc. London **69** II, 1326 (1896).

[3]) Befremdlicherweise wurde von Derivaten nicht das Anisol dargestellt, sondern nur das Benzoat.

[4]) Meldola und Eyre, Journ. chem. Soc. London **81**, 996 (1902).

[5]) Ber. **32**, 2626 (1899).

[6]) Beilstein, 4. Aufl., VI, 239 spricht sich über die Konstitution von Schliepers Chlor-nitro-phenol noch mit gewissem Vorbehalt aus.

Offensichtlich ist doch die Angel, um welcher die erwähnten Strukturschlüsse sich drehen, eine Schmelzpunkts-Differenz von nur 7° zwischen den beiden Anisolen Schliepers und Reverdins. Falls infolge eingehenderer Untersuchungen diese Differenz entweder gänzlich beseitigt, oder wenigstens stark reduziert wurde, möglicherweise auch gekennzeichnet als Äußerung von Dimorphie, dann sollte man, wie zu allererst jene beiden Phenole, gleichfalls diese beiden Anisole für miteinander (Struktur-)identisch halten, und deshalb ohne weitere Daten zur ersten Ansicht Meldolas zurückkehren. Dann wäre jedoch das 2-Chlor-3-nitro-phenol eine bisher unbekannte Verbindung.

Weil nun mit dem wahren 2-Chlor-3-nitro-phenol bzw. mit dessen Methyläther Arbeiten vorgenommen werden sollten, war zuvor eine nähere Prüfung des geschilderten Sachverhaltes geboten. Als deren Ergebnis hat sich folgendes herausgestellt:

1. daß die Chlorierung von m-Nitro-phenol, wenigstens wenn nach Kollrepp ausgeführt[7]), die verlangten Materiale — Phenol, Schmp. 120,5°; Methyläther, Schmp. *94°* — liefert, deren Identität mit synthetisierten gleichnamigen Verbindungen sichergestellt wurde; daß also die eingangs bezeichnete zweite Ansicht Meldolas die richtige ist;

2. daß von diesem Chlor-m-nitro-phenol, vom Schmp. 120,5°, noch in mehreren Derivaten sich unterscheidet: das im Vorangehenden angeführte 6-Chlor-3-nitro-phenol, vom Schmp. 118 bis 119°[2]) (richtiger: 119,5°), ebenso wie das sicherheitshalber mituntersuchte 4-Chlor-3-nitro-phenol, vom Schmp. 126—127°[8]) (richtiger: 126,5°), dessen in der Literatur fehlendes Anisol (Schmp. 43°) den ersten Anstoß zu dieser erweiterten Untersuchung gab; vgl. die Tabelle auf S. 34.

Dieses Ergebnis hat außerdem die Vollgültigkeit dargetan von in der Literatur sich vorfindenden Folgerungen betreffs der bisher unsicheren Struktur neu erhaltener Verbindungen[4]) [9]), die, auf der zweiten Ansicht Meldolas fußend, und nicht

---

[7]) Ann. Chem. **234**, 3 (1886).

[8]) Meldola, Woolcott und Wray, Journ. chem. Soc. London **69** II, 1322 (1896).

[9]) Holleman und de Mooy, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **35**, 14 (1916).

durch weitere Daten begründet, den Eindruck wachriefen, gleichfalls nicht ganz einwandfrei zu sein, und die, wäre die anfangs bezeichnete erste Ansicht dieses Forschers die richtige gewesen, einer Revision bedurft hätten.

Ein Versuch, eine ausgiebigere Darstellungsweise des 2-Chlor-3-nitro-phenols ausfindig zu machen, jedenfalls billiger als diejenige aus m-Nitro-phenol, führte nicht zu dem gewünschten Erfolg; es erscheint jedoch angebracht, die betreffenden Resultate mitzuteilen, weil in der Literatur nicht erwähnte Verbindungen dabei gewonnen wurden. Diese Arbeit wird fortgesetzt.

Versuche[10])

1. Darstellung von 2-Chlor-3-nitro-phenol durch Chlorierung von m-Nitro-phenol. Derivate

2-Chlor-3-nitro-phenol. m-Nitro-phenol (5—25 g) in der eben erforderlichen Menge Salzsäure heiß aufgelöst, durch schnelle Abkühlung und heftiges Schütteln sehr fein ausgeschieden, wurde mit einer konz. wäßrigen Lösung der theoretischen Menge Kaliumchlorat vermischt, tropfenweise unter kräftigem Schwenken und äußerer Kühlung; der anfänglich dünne Brei wurde nur wenig dicker, jedoch feinkörniger und hellbräunlich. Auf Asbest scharf abgesaugt: 77% hellbräunlich gelbes Pulver, das bei 98—113° schmolz. Nach zwei Krystallisationen aus sehr verdünnter Salzsäure: 48% hellgelblich weißes Pulver, feine Stäbchen, vom Schmp. 120,5°, der weder durch weitere Krystallisationen, noch durch Vakuumdestillation sich ändern ließ; nur wurde durch die letzte Prozedur eine Spur bräunlicher Substanz beseitigt.

0,2386 g Subst.: 0,3628 g CO_2, 0,0540 g H_2O. — 0,2227 g Subst.: 15,5 ccm N (14°, 756 mm). — 0,2364 g Subst.: 0,1952 g AgCl.

$C_6H_4O_3NCl$	Ber.	C 41,50	H 2,32	N 8,07	Cl 20,44
	Gef.	„ 41,47	„ 2,51	„ 8,15	„ 20,43.

[10]) Alle Schmelzpunkte dieser Abhandlung wurden bestimmt mittels kurzen Thermometern, geeicht von der P.T.R., und erforderlichenfalls für den herausragenden Faden korrigiert.

Die angeführten %-Zahlen beziehen sich auf die theor. Ausbeuten und sind größtenteils Mittel aus mehreren Versuchen mit verschiedenen Substanzmengen.

Aus den Darstellungs- und Krystallisationsfiltraten wurde noch eine ansehnliche Menge Substanz ausgeäthert. Hieraus konnten jedoch nur 3% des verlangten Produktes gewonnen werden; die Hauptmenge ließ sich weder durch Krystallisation, noch durch Vakuumdestillation (-Sublimation), oder mittels Phenolatbildung entwirren und wurde bislang nicht weiter untersucht; nur bekam man Anzeichen von der Anwesenheit von ziemlich viel 4-Chlorderivat.

2-Chlor-3-nitro-phenol krystallisiert aus Wasser in Form von dünnen, fast farblosen Prismen. Es löst sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln reichlich, mit Ausnahme, auch bei Siedehitze, von Wasser und Benzin. Im Vakuum sublimiert es leicht, aber mit Dampf destilliert es kaum.

Kalium-[2-chlor-3-nitro-phenolat] wurde dargestellt aus dem Phenol (5,2 g), etwas mehr als die theoretische Quantität reinsten Kaliumcarbonats und wenig Wasser auf einem Wasserbade. Das Phenolat wird außerordentlich leicht hydrolysiert. Auswaschen der aus sehr wenig heißem Wasser krystallisierten und scharf abgesaugten Substanz mit wenigen Tropfen Eiswasser wandelte sie momentan und größtenteils in das Phenol um. Zur Analyse wurde das Phenolat deshalb dreimal aus sehr wenig heißem Wasser umgelöst, jedesmal zwischen faserfreiem Filtrierpapier scharf abgepreßt, sodann in der Luft getrocknet; schließlich wurden ihm durch Auswaschen mit Äther Spuren des Phenols entzogen, die sich durch einen zu hohen Wasser- (das Phenol war während der Erhitzung sublimiert) und zu niedrigen Kaliumgehalt angezeigt hatten. Nochmals in der Luft getrocknet, enthielt es 2 Mol. Krystallwasser, das unterhalb 115° entwich.

0,2508 g Subst.: 0,0364 g Verlust bei 115°, sodann 0,0879 g K_2SO_4.

$C_6H_3O_3NClK + 2H_2O$	Ber.	H_2O 14,55	K 15,79
	Gef.	„ 14,51	„ 15,75.

Dieses Hydrat krystallisiert aus Wasser als orangefarbene Prismen und schwach rautenförmig viereckige Platten; das feine Krystallpulver ist von helloranger Farbe. Wasserfrei ist es dunkelbraun und zieht aus der Luft schnell Wasser an. Es ist überaus löslich in Wasser.

Methyl-[2-chlor-3-nitro-phenyl]-äther. Das Kaliumphenolat (aus 5,2—10,4 g Phenol), bei 120° scharf getrocknet und fein gepulvert, mit der theoretischen Quantität + 50 % gepulverten und bei 100° getrocknetem Kalium-methylsulfat noch heiß tüchtig gemischt, wurde mit etwa einem Drittel seines Gewichtes wasserfreien Glycerins während 10—15 Min. auf 170—190° erhitzt[11]); die Schmelze mit verdünnter Lauge im Dampfstrome destilliert, lieferte 92 % hellgelbliches Rohanisol, schmelzend bei 93—93,5°. Nach Umlösen aus Eisessig mit Kohle, sodann aus Methanol: 70 % blendendweiße, glitzernde Kryställchen vom konst. Schmp. 94°.

0,2056 g Subst.: 13,4 ccm (16°, 756 mm).

$C_7H_6O_3NCl$ Ber. N 7,47 Gef. N 7,56.

Kleine, dicke, untereinander verwachsene Prismen aus Methanol. Mäßig löslich in kaltem Methanol, Alkohol, Eisessig und Benzol; in Benzin, auch in der Wärme, nur spärlich; destilliert mit Dampf langsam.

Äthyl-[2-chlor-3-nitro-phenyl]-äther. Darstellung (aus 5,2 g Phenol) mittels Kalium-äthylsulfats[11]), wie beim Methyläther erläutert. Rohphenetol, hellgelblich, 90 %, schmelzend bei 49—49,5°; aus Methanol mit Kohle krystallisiert: 69 % farblose Stäbchen, die konstant bei 51° schmolzen.

0,2192 g Subst.: 13,1 ccm N (15°, 760 mm).

$C_8H_8O_3NCl$ Ber. N 6,95 Gef. N 7,00.

Kurze Prismen aus Methanol; zeigt im allgemeinen dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie der Methyläther; destilliert mit Dampf sehr langsam.

[2-Chlor-3-nitro-phenyl]-acetat. Das Phenol (5,2 g) wurde mit Acetanhydrid und einem Tropfen Schwefelsäure acetyliert. Wasser schied aus der Reaktionsflüssigkeit ein bald erstarrendes Öl aus: 97 %, schmelzend bei 42—50°. Nach Umlösen aus Alkohol, sodann aus Methanol: 62 % farblose Stäbchen vom konst. Schmp. 51,5°.

0,2271 g Subst.: 12,7 ccm N (15°, 764 mm).

$C_8H_6O_4NCl$ Ber. N 6,50 Gef. N 6,58.

---

[11]) Vgl. Ber. 56, 217 (1923), woselbst diese Methode ausführlich erörtert ist.

Flache Prismen aus Alkohol; in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln in der Kälte ziemlich löslich; nur spärlich in Benzin. Heiße Laugen verseifen es schnell.

[2-Chlor-3-nitro-phenyl]-benzoat. Darstellung mittels des Phenols (5,2 g), Benzoylchlorids und eines Tropfens Schwefelsäure; die Reaktion wurde auf einem Wasserbade beendigt, und das nach dem Erkalten erstarrte Produkt in absolutem Alkohol heiß gelöst. Es krystallisierten dann 85% Rohbenzoat vom Schmp. 93,5°; zweimal aus Alkohol krystallisiert: 63% weiße Kryställchen, konstant schmelzend bei 94°.

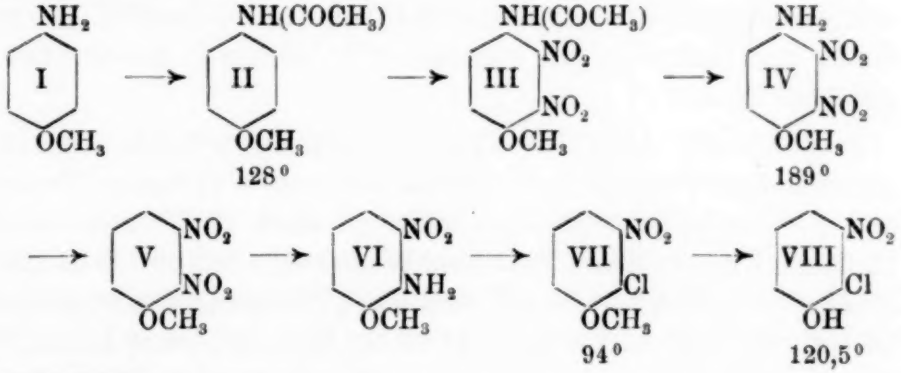
0,2628 g Subst.: 11,7 ccm N (16,5°, 755 mm).

$C_{13}H_8O_4NCl$ Ber. N 5,05 Gef. N 5,14.

Haarfeine, verfilzte Nadeln aus Alkohol; in den gebräuchlichen organischen Solventien löst es sich weniger als das Acetat; auch wird es von heißen Laugen langsamer verseift.

2. Synthese von 2-Chlor-3-nitro-phenol aus p-Anisidin

Diese Synthese[12]) wurde nach folgendem Schema durchgeführt. Unter den einzelnen Gliedern wurden die Schmelzpunkte vermerkt, soweit sie mit den Literaturangaben nicht übereinstimmten.



[12]) Billiger wäre mit Phenacetin als Ausgangsmaterial die entsprechende Synthese durchzuführen; es sollten jedoch einige Methyläther-Zwischenprodukte für eine andere Untersuchung dargestellt werden. Schneller wäre, dem Anschein nach, das Ziel erreicht durch eine direkte Synthese des verlangten Phenols aus dem seit 2 Jahren bekannten 2-Amino-3-nitro-phenol. Diese Verbindung wurde jedoch entweder gleichfalls über vielen Zwischenstadien dargestellt [Fourneau und les Tréfouel, Bull. Soc. chim. France [4] **41**, 449 (1927)], oder aber mit

I war Schering-Kahlbaumsches p-Anisidin.

I → II. Nach Kaufmann[13]) (74—111 g I). Nach Beendigung der Reaktion wurde das Benzol abdestilliert, der Rückstand in Wasser eingerührt, der klumpige Niederschlag tüchtig zerdrückt, und die Flüssigkeit mit Lauge fast neutralisiert: 90 % Rohprodukt, hellviolett gefärbt. Zweimal aus Alkohol umgelöst: 67 %, völlig farblos, und konst. schmelzend bei 128°.

II → III. Nach Meldola und Eyre[14]); für größere Quantitäten wäre die Variante nach Blanksma[15]) zu zeitraubend gewesen. II (10—15 g) wurde langsam in das zehnfache Gewicht eisgekühlter Salpetersäure (D. 1,42) eingerührt, und die Mischung noch etwa eine halbe Stunde im Eise belassen; größtenteils war III dann auskrystallisiert; es wurde auf Asbest scharf abgesaugt, mit wenig Säure, dann mit reichlichem Wasser nachgewaschen: 72,5 % Rohprodukt, IIIa, hellgelbes Pulver, das bei 202—206° schmolz; aus dem sauren Filtrate durch Wasser noch 17 %, IIIb, bräunlich gefärbt. Daß IIIa trotz des verhältnismäßig niedrigen Schmelzpunktes (Literatur: 230 bis 231°[14]) nicht stark verunreinigt sein konnte, zeigten die Ausbeuten von III → IV. Auf Reinigung von IIIa wurde denn auch verzichtet, zumal sie sich bei einem Vorversuch als sehr verlustreich erwies, während sich im Gegenteil IV zu dieser Prozedur sehr gut eignete. IIIb wurde in dieser Arbeit nicht mitbenutzt.

III → IV. IIIa (10—25 g), fein gepulvert, wurde mit dem siebenfachen Gewicht eines Gemisches von 1 Volumen Wasser und 5 Volumen Schwefelsäure während etwa 15 Minuten unter häufigem Umschwenken auf einem Wasserbade erhitzt. Schwefelsäure allein führt bereits während einer Erhitzung von höchstens 10 Minuten eine nicht unbeträchtliche Entalkylierung herbei.[15])

---

nur winziger Ausbeute (King, Journ. chem. Soc. London **1927**, I, 1058); überdies stimmen die Produkte dieser Autoren bezüglich des Schmelzpunktes nicht miteinander überein — 212° bzw. 216—217° —, weitere Gründe für den hier eingeschlagenen Weg.

[13]) Ber. **42**, 3480 (1909).

[14]) Journ. chem. Soc. London **81**, 990 (1902).

[15]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **27**, 50 (1908); Chem. Weekbl. **5**, 791 (1908); Chem. Zentralbl. **1908**, II, 1826.

Die schnell abgekühlte, dunkelfarbige Flüssigkeit wurde in Wasser eingerührt, der scharf abgesaugte Niederschlag mittels Wassers und Sodalösung von Säure und von Spuren dennoch mitgebildeten Phenols befreit: 94% rotbraunes Pulver vom Schmelzpunkt 184—186°; einmal aus Alkohol umgelöst: 87% glitzernde, hellbraune, feine Kryställchen, die konst. bei 189° schmolzen, IVa. Aus dem Filtrate dieser Krystallisation kam durch Wasser noch eine Fällung von kaum weniger reinen Substanz hervor, IVb, die nicht mitverarbeitet wurde.

IV → V. Lediglich nach Gattermann und Liebermann[16]) wurden befriedigende Resultate erzielt, und nur folgendermaßen. IVa (5—25 g) wurde in die berechnete Quantität + 10% der Schwefelsäure–Nitritlösung eingetragen; der ziemlich dicke Brei, langsam auf 50° erwärmt und während etwa einer halben Stunde bei dieser Temperatur erhalten, hatte sich unter geringfügiger Gasentwicklung in eine dünne Flüssigkeit verwandelt. Sie wurde, in Eis gekühlt, sehr langsam in das 50fache Gewicht (von IVa) eiskalten absoluten Alkohols eingerührt, die Mischung während einer halben Stunde auf einem lebhaft siedenden Wasserbade unter Rückfluß erhitzt, sodann nach Abdestillieren von etwa der Hälfte des Volumen in Wasser eingegossen: 81% feine, hellbraune Kryställchen vom Schmp. 102—111°. Von einer Reinigung wurde Abstand genommen; vgl. II → III, Schluß.

V → VI. Nach Bantlin[17]) (5—12 g V) durch Erhitzen im Rohr während 5 Stunden auf 160° mit der berechneten Quantität alkoholischen Ammoniaks. Das Produkt auf einem Wasserbade vom Alkohol befreit, zu wiederholten Malen mit niedrig siedendem Benzin extrahiert, krystallisierte hieraus in Form von hellbraunen Kryställchen, die bei 74,5—75° schmolzen: 61%. Einmal aus Alkohol umgelöst: 52% hellorange Nädelchen, konst. schmelzend bei 76°.

VI → VII. Nach Sandmeyer (3—8 g VI), und durch Dampfdestillation: 84% braunstichig gelber Substanz, vom Schmp. 92,5—93,5°. Einmalige Krystallisation aus Methanol: 71% rein hellgelbes Produkt vom konst. Schmp. *94°*.

[16]) Ann. Chem. **393**, 200 (1912).
[17]) Ber. **11**, 2106 (1878).

0,2674 g Subst.: 17,4 ccm N (17°, 758 mm).

$C_7H_6O_3NCl$ Ber. N 7,47 Gef. N 7,54.

Mischschmelzpunkt mit dem Methyläther des chlorierten m-Nitro-phenols (S. 24): *94°*.

Nach zwei Vakuumdestillationen und sechs Krystallisationen, abwechselnd aus Eisessig, das erstemal mit Kohle und aus Methanol, war die gelbe Farbe der Substanz zum Schimmer reduziert: Schmp. 94°; Mischschmelzpunkt wie oben: 94°.

VII → VIII. Mittels Salzsäure[18]) (1—2,5 g VII) im Rohr während 5 Stunden auf 160°: 96% Rohphenol, gelblich gefärbt, schmelzend bei 119,5°. Nach einer Vakuumdestillation, Schmp. 120,5°, und einer Krystallisation aus sehr verdünnter Salzsäure: 73% feine, schwach gelb gefärbte Stäbchen vom konst. Schmp. *120,5°*.

0,2537 g Subst.: 17,9 ccm N (18°, 761 mm).

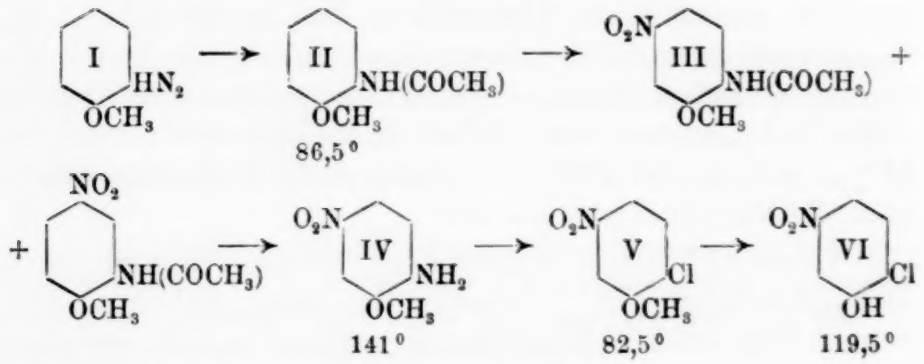
$C_6H_4O_3NCl$ Ber. N 8,07 Gef. N 8,16.

Diese Substanz war mit einem etwas deutlicheren Stich ins Gelbliche behaftet als das chlorierte m-Nitro-phenol von S. 22; Mischschmelzpunkt mit diesem: *120,5°*.

Folglich ist die Struktur des letzteren: 2-Chlor-3-nitro-phenol, als bewiesen zu erachten.

3. Darstellung von: A. 6-Chlor-3-nitro-phenol und B. 4-Chlor-3-nitro-phenol. Derivate

A. wurde durchgeführt gemäß dem Schema:



[18]) Dieses von alters her bewährte Entalkylierungsmittel wurde für diese Synthese an Stelle der sehr viel bequemer zu handhabenden Schwefelsäure gewählt, um etwaigen Verlusten durch Sulfonierung im

I. war von Schering-Kahlbaum geliefert.

I → II. Nach Kaufmann[13]) (74 g I), wie S. 26: 87 % Rohprodukt vom Schmp. 85—86°; zweimaliges Umlösen aus 3 Vol. Alkohol + 1 Vol. Wasser brachte den Schmelzpunkt auf konst. 86,5°: 66 %.

II → III → IV. Die erste Phase wurde (mit 10—15 g II) ausgeführt nach der gleichbezifferten Prozedur auf S. 26, nur wurde der saure Krystallbrei ganz mit Wasser ausgefällt. Das Produkt, reichlich 92 %, wesentlich Gemenge von 5-Nitro- und 4-Nitro-acetamino-anisol[19]), wurde in gelinde siedender 20 prozent. Salzsäure eben gelöst, die Lösung noch einige Min. im Sieden erhalten, dann schnell abgekühlt. Der fast weiße Niederschlag wurde mit Wasser tüchtig durchgearbeitet: 60 % 5-Nitroverbindung, reingelb, die bei 136—140° schmolz, IVa; aus dem salzsauren Filtrate durch Verdünnen mit Wasser, Übersättigen mit Soda, Behandeln des Niederschlages mit Salzsäure, wie oben, noch 9 %, IVb, schmelzend bei 127—134°. IVa, zweimal aus Alkohol umgelöst: reichlich 46 % vom konst. Schmp. 141°, bildete feine, reingelbe Prismen, mäßig löslich in siedendem Alkohol, spärlich in kaltem. IVb wurde nicht mitverarbeitet.

Aus den restierenden Salzsäurefiltraten konnte die isomere 4-Nitroverbindung mühelos erhalten werden: oranges Krystallpulver, das bei 118° schmolz.

IV → V. Nach Sandmeyer (7—17 g IVa), und mittels Dampfdestillation: 81 % gelbes Rohprodukt vom Schmp. 82–83°. Es wurde zweimal aus Alkohol umgelöst, das erstemal mit Kohle: 72 % feine, blaßgelbe Kryställchen, konst. schmelzend bei 82,5°, reichlich löslich in siedendem Alkohol, wenig in kaltem.

Benzolkern vorzubeugen. Die im folgenden mittels der letztgenannten Säure ausgeführten Entacylierungen und Entalkylierungen lieferten jedoch keinerlei Anzeichen von Sulfonierung. Vgl. Cohn, Ann. Chem. **309**, 233 (1899); I. G. Farbenindustrie A.G., Chem. Zentralbl. **1929**, II, 1591.

[19]) Vgl. Ingold u. Ingold, Journ. Chem. Soc. London **128** I, 1320 (1926).

V → VI. Dieses Anisol (2—5 g) wurde mit dem siebenfachen Gewicht Schwefelsäure während zwei Stunden auf einem Wasserbade erhitzt, die hellbraune Flüssigkeit nach einigem Erkalten in Eisbrei eingerührt. Eine geringere Quantität Säure führte mehrmals, bald nach der Entfernung vom Bade, zum dicken Brei, der mit dem Eise ein klumpiges Gemisch lieferte, dessen Befreiung von Säure schwieriger war. Rohphenol: 93% vom Schmp. 118,5—119°, hellgrau. Nach Krystallisation aus sehr verdünnter Salzsäure[20]), Destillation im Vakuum, nochmaliger Krystallisation aus demselben Solvens: 70% Reinphenol, konst. schmelzend bei 119,5°.

0,2172 g Subst.: 15,1 ccm N (16°, 766 mm).

$C_6H_4O_3NCl$ Ber. N 8,07 Gef. N 8,17.

6-Chlor-3-nitro-phenol bildet feine, hellgelblich weiße Prismen: seine Löslichkeitsverhältnisse sind die des Isomeren von S. 22 sehr ähnlich. Im Vakuum sublimiert es leicht wie jenes und wird ebenso spärlich vom Dampf mitgeführt.

Sein Mischschmelzpunkt mit dem chlorierten m-Nitrophenol (S. 22) war: *91—98°*.

Kalium-[6-chlor-3-nitro-phenolat]. Darstellung (aus 5,2 g Phenol) wie die des isomeren Penolats von S. 23. Obwohl auch das vorliegende Phenolat sehr leicht Hydrolyse erleidet, konnte es, aus wenig heißem Wasser dreimal krystallisiert, jedesmal nach dem scharfen Absaugen, mit wenig Eiswasser gewaschen, lufttrocken mittels Äthers vom gebildeten Phenol befreit und abermals in der Luft getrocknet, analysenrein erhalten werden.

0,2819 g Subst.: 0,0495 g Verlust bei 115°, sodann 0,0954 g K_2SO_4.

$C_6H_3O_3NClK + 2^1/_2H_2O$	Ber. H_2O 17,55	K 15,24
	Gef. „ 17,56	„ 15,19.

Dieses Hydrat scheidet sich aus Wasser in Form von grellorange gefärbten, kurzen oder längeren Prismen ab; mitunter als dunkelorange, große, rautenförmige Platten. Es ist in Wasser reichlich löslich.

---

[20]) Zwecks Beseitigung von Spuren Schwefelsäure, die während der nachfolgenden Vakuumdestillation Schmierenbildung herbeiführen würden.

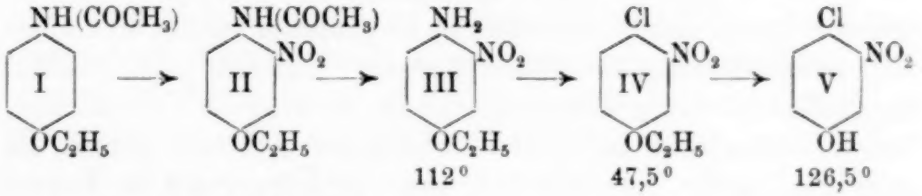
[6-Chlor-3-nitro-phenyl]-acetat wurde gewonnen (aus 5,2 g Phenol) wie beim Isomeren von S. 24 erörtert: 98% fast weißes Produkt, schmelzend bei 81,5—82°; nach zweimaligem Umlösen aus Alkohol: 81% feine, weiße Kryställchen, die konst. bei 82° schmolzen.

0,2458 g Subst.: 14,0 ccm N (19°, 761 mm).

$C_8H_6O_4NCl$ Ber. N 6,50 Gef. N 6,56.

Lange farblose Prismen aus Alkohol. Seine Löslichkeitsverhältnisse sind im allgemeinen denjenigen des Isomeren von S. 24 gleich.

B. wurde folgendermaßen ausgearbeitet:



I. war Handels-Phenacetin.

I → II. Die Nitrierung des Phenacetins wurde mit sehr befriedigendem Erfolg nach Autenrieth und Hinsberg[21]) bei Zimmertemperatur vorgenommen.

In einer geräumigen Stöpselflasche wurde sehr fein gepulvertes Phenacetin (108 g) mit der zweifach theor. Menge 15 prozent. Salpetersäure auf der Maschine geschüttelt. Der Flascheninhalt färbte sich bald gelb und wurde allmählich breiig; nach 6 Stunden wurde etwa ein Drittel des Volumens an 25 prozent. Säure zugegeben und weitere 6 Stunden geschüttelt. Meistens war in diesem Stadium der Brei zu dick für die mechanische Durcharbeitung und wurde noch während einiger Zeit mit der Hand öfters kräftig geschüttelt. Auf Asbest scharf abgesaugt und mit reichlichem Wasser gewaschen: 95% hellgelbes Pulver vom Schmp. 96—98°. Einmal aus Alkohol krystallisiert: 81% kurze gelbe Prismen, mit einem Stich ins Orange, die konst. bei 103° schmolzen; mäßig löslich in kaltem Benzol und Alkohol, wenig in Äther, kaum, auch

[21]) Arch. d. Pharm. **229**, 458 (1891). Die dort S. 457 empfohlene Arbeitsweise hatte, selbst unter sehr gelindem Erwärmen, reichliche Harzbildung zur Folge; vgl. jedoch Reverdin, Ber. **29**, 2595 (1896).

bei Siedehitze, in Benzin und in Wasser. Aus dem salpetersauren und aus dem alkoholischen Filtrate wurden im ganzen noch 6% an reiner Substanz gewonnen.

II → III. Anstatt nach den soeben genannten Autoren, mittels alkoholischem Kali, wurde die Entacetylierung von II (22,5—67 g) vorteilhaft mit Hilfe des siebenfachen Gewichtes eines Gemisches von 1 Vol. Wasser und $1^1/_2$ Vol. Schwefelsäure auf einem Wasserbade während 2 Stunden durchgeführt. Die hellbraune Flüssigkeit, in Wasser gegossen, lieferte 92% mit Wasser und mit Sodalösung[22]) ausgewaschenes Rohprodukt, grell orangerotes Pulver vom Schmp. 112°; es ist in diesem Zustande so gut wie rein. Konzentriertere Säure, z. B. 1 Vol. Wasser und 2 Vol. Schwefelsäure, verursachte bereits eine nicht zu vernachlässigende Entalkylierung. Einmal aus Alkohol krystallisiert: 89% dünne, glitzernde, mennigrote Kryställchen, konst. schmelzend bei 112°. Siedender Alkohol nimmt sie reichlich, kalter nur spärlich auf; in Äther und in Benzol lösen sie sich kalt nur mäßig; in Benzin und in Wasser auch bei Siedehitze kaum.

III → IV. Nach Sandmeyer (9,1—18,2 g III), und durch Dampfdestillation: 85% schwach bräunlich gefärbtes Produkt, das bei 47—48° schmolz; zweimal aus Alkohol umgelöst, das erstemal mit Kohle: 71% fast weiße Nädelchen mit schwachem, gelblichem Schimmer, vom konst. Schmp. 47,5°.

0,2310 g Subst.: 14,0 ccm N (17°, 753 mm).

$C_8H_8O_3NCl$ Ber. N 6,95 Gef. N 6,98.

Dieses, in Benzin und in Alkohol, kalt nur wenig, bei Siedehitze reichlich lösliche Phenetol wurde schon von Reverdin und Düring[23]) nach dem gleichen Verfahren dargestellt; diese Autoren gaben jedoch keinen Schmelzpunkt an.

IV → V. Die Entalkylierung von IV (5—15 g) wurde nach S. 30 herbeigeführt: 86% fast reingelbes Phenol vom Schmp. 124—127°, Va; aus dem schwefelsauren Filtrat wurden durch Ausäthern noch 13% eines etwas dunkleren Produktes gewonnen, Vb. Beide Portionen wurden, jede für sich, aus sehr

---

[22]) Vgl. S. 27, III → IV.

[23]) Ber. **32**, 157 (1899).

verdünnter Salzsäure umgelöst[20]); das Vakuumdestillat von Vb wurde mit Va vereinigt, und das Ganze nochmals im Vakuum destilliert; zum Schluß wurde noch einmal aus sehr verdünnter Salzsäure krystallisiert: 71% Reinphenol, konst. schmelzend bei *126,5°*.

0,2292 g Subst.: 16,2 ccm N (18°, 760 mm).

$C_6H_4O_3NCl$ Ber. N 8,07 Gef. N 8,16.

4-Chlor-3-nitro-phenol scheidet sich aus der wäßrigen Lösung in Form von langen, haarfeinen, kanariengelben Prismen ab. In Löslichkeits- und in Flüchtigkeitsverhältnissen ähnelt es seinen beiden Isomeren von S. 22 und 30 sehr.

Offensichtlich hatte es keinen Sinn mehr, von dieser Substanz noch eine Mischschmelzpunktsbestimmung mit dem chlorierten m-Nitro-phenol (S. 22) auszuführen, was, genau genommen, auch für den Fall von S. 30 zutrifft.

Kalium-[4-chlor-3-nitro-phenolat]. Die Darstellung (7,8 g Phenol) erfolgte wiederum wie die des Phenolats von S. 23; die Vorbereitung zur Analyse wurde, der Hydrolyse wegen, ganz wie beim Isomeren von S. 30 beschrieben, vorgenommen.

0,3067 g Subst.: 0,0446 g Verlust bei 150°, sodann 0,1074 g K_2SO_4.

$C_6H_3O_3NClK + 2H_2O$ Ber. H_2O 14,55 K 15,79
Gef. „ 14,54 „ 15,72.

Aus Wasser krystallisiert dieses Hydrat mit orangegelber Farbe als Büschel von sehr dünnen, teilweise leicht gekrümmten Prismen. Sein Hydratwasser entweicht erst wenig unterhalb 150° vollkommen. Wasserfrei ist die Substanz sehr dunkelbraun. Wasser löst es reichlich.

Methyl-[4-chlor-3-nitro-phenyl]-äther wurde (aus 10,4 g Phenol), wie das isomere Anisol von S. 24, mittels Kalium-methylsulfats[11]) gewonnen. Rohprodukt: 92%, kaum gelblich gefärbt, vom Schmp. 43°. Zweimal aus Methanol umgelöst: 60% feine, kaum sichtbar gelbstichig gefärbte Stäbchen, die konst. bei 43° schmolzen; mithin war schon das Rohanisol fast rein.

0,2055 g Subst.: 13,7 ccm N (19°, 750 mm).

$C_7H_6O_3NCl$ Ber. N 7,47 Gef. N 7,56.

Lange, dünne, seideglänzende Prismen aus Methanol, in den meisten Lösungsmitteln in der Kälte mäßig löslich. Mit Dampf destilliert er ziemlich leicht.

[4-Chlor-3-nitro-phenyl]-acetat. Darstellung (5,2 g Phenol) wie Acetat von S. 24: 98% Rohprodukt, schmelzend bei 83—83,5°, und so gut wie farblos. Einmal aus Alkohol krystallisiert: 92% blendend weiße, verfilzte Stäbchen — dünne Prismen — vom konst. Schmp. 83,5°.

0,2250 g Subst.: 12,8 ccm N (19°, 764 mm).

$C_8H_6O_4NCl$ Ber. N 6,50 Gef. N 6,58.

In siedendem Alkohol spielend leicht löslich, in kaltem nur spärlich; desgleichen in heißem Benzol.

Von Meldola und Mitarbeitern ist es schon vor langer Zeit dargestellt; diese Forscher gaben den Schmp. 83—85° an.[24])

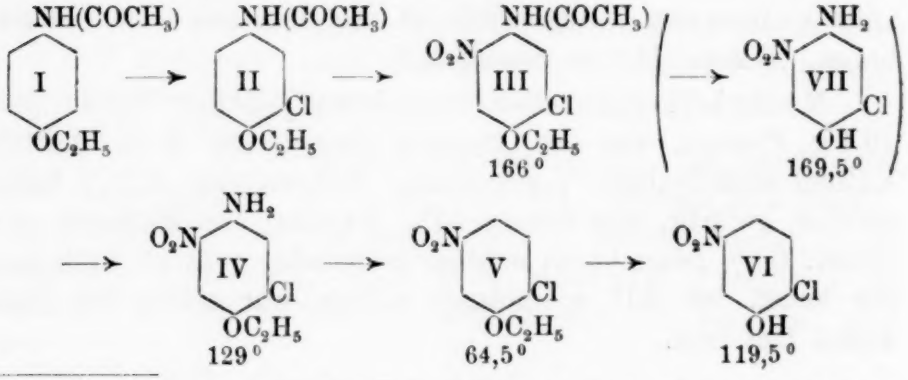
Vergleichstabelle

Substanz	2-Chlor-3-nitro-	4-Chlor-3-nitro-	6-Chlor-3-nitro-
Phenol	120,5°	126,5°	119,5°
Kalium-phenolat .	$2H_2O$	$2H_2O$	$2^1/_2 H_2O$
Methyläther . . .	94°	43°	82,5°
Äthyläther . . .	51°	47,5°	64,5°
Acetat	51,5°	83,5°	82°
Benzoat	94°	(96—97°) *)	(127—128°) *)

*) Die eingeklammerten Zahlen sind der Literatur entnommen.

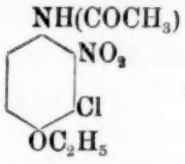
4. Versuche zur Darstellung von größeren Quantitäten des 2-Chlor-3-nitro-phenols aus billiger Handelsware

Der Reaktionsverlauf war folgender:



[24]) Meldola, Woolcott u. Wray, Journ. Chem. Soc. London 69 II, 1323 (1896).

Die Stufe III hatte nicht die erwartete Struktur:



,

was durch Entacylierung und Entaminierung zu 2-Chlor-5-nitro-phenetol, Schmp. etwa 64°[25]) (richtiger 64,5°) und schließlich durch Entalkylierung des letzteren zu 2-Chlor-5-nitro-phenol, Schmp. 119,5° (S. 30), dargetan wurde.

I → II. Die Chlorierung des Phenacetins (25—50 g) nach Reverdin und Düring[23]) lieferte 73% Rohprodukt, vom Schmp. 122—126°, dessen Reinigung durch wiederholtes Umlösen aus Eisessig und aus Alkohol sehr verlustbringend war, und beim Schmp. 130—131° eingestellt wurde. Die genannten Autoren geben 132° an; Orton und King[26]) 128—129°. In jedem der beiden erwähnten Lösungsmittel ist der Äthyl-[2-chlor-4-acetylamino-phenyl]-äther bei Siedehitze reichlich, kalt nur wenig löslich.

II → III. Im Gegensatz zu der schwer ausführbaren Reindarstellung von II war die des mittels Salpetersäure (D. 1,4) gewonnenen Produktes (III) überaus leicht. In einem geräumigen Mörser wurde II (43 g), sehr fein gepulvert, langsam in die Säure eingerührt; die ersten Portionen lösten sich sofort, worauf bald das Produkt sich ausschied. Der Brei wurde mit dem Pistill eifrig durchgearbeitet und durch Säurezusatz flüssig erhalten. Es wurde etwa das sechsfache Gewicht von II an Säure verwendet. Die Temperatur erreichte (im Sommer), ohne äußere Kühlung, meistens nur 22° und steigerte sich niemals über 27°. Der Brei wurde noch während etwa einer Stunde sich selbst überlassen, auf Asbest scharf abgesaugt und mit Wasser tunlichst entsäuert: 91% hellgelbes Pulver,

[25]) Ber. **32**, 158 (1899); vgl. Bargellini, Gazz. chim. Ital. **59**, 29 (1929).

[26]) Journ. Chem. Soc. London **99** I, 1190 (1911); vgl. Hurst u. Thorpe, ebenda **107** II, 936 (1915). Eine diesbezügliche Mitteilung von Leulier [Bull. soc. chim. France [4] **35**, 1329 (1924)] darf hier außer Betracht bleiben.

das bei 165,5° schmolz. Einmal aus kochendem Eisessig umgelöst: 83% feine, gelbe Stäbchen vom konst. Schmp. 166°.

0,1985 g Subst.: 19,1 ccm N (20°, 756 mm).

$C_{10}H_{11}O_4N_2Cl$ Ber. N 10,84 Gef. N 10,95.

Aus dem salpetersauren und aus dem essigsauren Filtrate wurden im ganzen noch 7% an reiner Substanz gewonnen.

Äthyl-[2-chlor-4-acetylamino-5-nitro-phenyl]-äther krystallisiert aus Alkohol meistens als dünne, kurze, reingelbe Prismen; in kalten Solventien löst er sich kaum bis spärlich, in siedenden etwas mehr; in heißem Eisessig reichlich.

III → IV. Mittels des sechsfachen Gewichtes (50 g III) eines Gemisches von 1 Vol. Wasser und 2 Vol. Schwefelsäure auf einem Wasserbade während 2 Stunden. Die braune Flüssigkeit wurde in Wasser eingerührt: 98% mit Wasser und mit Sodalösung[22]) nachgewaschenes rotes Pulver, das bei 126,5 bis 128,5° schmolz. Entalkylierung hatte kaum stattgefunden. Einmal aus Alkohol krystallisiert: 89% dunkelorange Nädelchen, konst. schmelzend bei 129°.

0,2398 g Subst.: 26,6 ccm N (16°, 763 mm).

$C_8H_9O_3N_2Cl$ Ber. N 12,94 Gef. N 12,99.

Äthyl-[2-chlor-4-amino-5-nitro-phenyl]-äther scheidet sich aus Alkohol in Form von langen, dünnen, vielfach sternförmig gruppierten Nadeln ab. In siedendem Alkohol löst er sich reichlich; mäßig in kaltem Äther und Benzol, spärlich in Alkohol, kaum in Benzin; wenig auch in siedendem Wasser löslich.

IV → V. Die Entaminierung (10,8 g IV) erfolgte nach der gleichbezifferten Arbeitsweise von S. 27, jedoch wurde der Alkohol nicht abdestilliert, sondern im Dampfstrome mitsamt dem Produkte aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Obwohl auf diese Weise das erhaltene Phenetol von dem mitgebildeten Harze[25]) befreit war — 87% vom Schmp. 63 bis 64° —, zeigte es sich dennoch ausnahmslos verunreinigt durch Spuren

eines hartnäckig ihm anhaftenden, orangefarbenen Begleiters, wahrscheinlich der Diazotierung entgangener, ebenfalls vom Dampf mitgeführter Muttersubstanz. Deren Entfernung konnte, nach manchem Fehlgriff, schließlich sehr befriedigend herbeigeführt werden durch Lösen des Produktes in der eben ausreichenden Menge lauwarmen Alkohols, Zugeben von $1^1/_2$ Vol. mit Salzsäuregas gesättigten Alkohols und sofortigem Ausfällen mittels $1^1/_2$ Vol. rauchender Salzsäure: 81% nicht mehr orangefarbiger, nur spurenweise bräunlicher Substanz vom Schmp. 64,5°. Nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol mit Kohle: 74% fast weiße, kaum sichtbar gelbstichig gefärbte, feine, verfilzte Nädelchen, die konst. bei 64,5° schmolzen.

0,2454 g Subst.: 14,5 ccm N (16°, 772 mm).

$C_8H_8O_3NCl$ Ber. N 6,95 Gef. N 7,00.

Äthyl-[2-chlor-5-nitro-phenyl]-äther krystallisiert aus Alkohol als sternförmig gruppierte, feine, sehr spitze Nadeln. In kaltem Alkohol und Benzin ist er nur spärlich löslich; reichlich in heißem Alkohol.

V → VI. Ausführung (10,3 g V) genau nach S. 32, IV—V: 73% Rohphenol, VIa, kaum bräunlich gefärbte, feine Nädelchen, die bei 119—120° schmolzen; aus dem schwefelsauren Filtrate wurden noch 24% dunkler gefärbte Substanz, VIb, ausgeäthert. Schließlich: 67% Reinphenol vom konst. Schmelzpunkt 119,5°.

0,2421 g Subst.: 16,9 ccm N (17°, 764 mm).

$C_6H_4O_3NCl$ Ber. N 8,07 Gef. N 8,14.

Mischschmelzpunkt mit dem synthetischen 6-Chlor-3-nitro-phenol von S. 30: 119,5°. Auch in anderen Eigenschaften stimmten beide Stoffe genau miteinander überein.

Somit ist die am Kopf dieser 4. Abteilung verzeichnete Struktur der Glieder der Reaktionsreihe zutreffend.

III → VII. Mittels des sechsfachen Gewichtes (6,5 g III) Schwefelsäure während 2 Stunden auf einem Wasserbade. Einrühren in Eisbrei: 83% dunkelrotes Pulver vom Schmp. 170°. Einmaliges Umlösen aus einem Gemisch von 1 Vol. Alkohol

und 2 Vol. Wasser: 71% feine, rote Kryställchen, konst. schmelzend bei 169,5°, wahrscheinlich unter geringer Zersetzung.

0,1916 g Subst.: 24,9 ccm N (19°, 754 mm).

$C_6H_5O_3N_2Cl$ Ber. N 14,86 Gef. N 15,88.

2-Chlor-4-amino-5-nitro-phenol scheidet sich aus verdünntem Alkohol als blutrote, haarfeine, meistenteils schwach gekrümmte Nädelchen ab. In Säuren löst es sich mit brauner, in Carbonat- und in Alkalilösungen mit purpurner Farbe. Alkohol, namentlich siedender, nimmt es sehr leicht auf, kochendes Wasser nur mäßig; in kaltem Äther und Benzol ist es wenig, in Benzin kaum löslich.

Mitteilung aus dem Chemisch-technischen Laboratorium der Technischen Hochschule München[1])

Über die Bildung von Diazooxyverbindungen

Ein Beitrag zum Mechanismus der Azofarbstoffkupplung

Von **Hans Th. Bucherer** und **Cyrano Tama**

Mit 5 Figuren

(Eingegangen am 15. April 1930)

I. Theoretischer Teil

Einleitung

Über den Mechanismus der Kupplungsreaktion von Azofarbstoffen ist in der chemischen Literatur viel geschrieben worden, ohne daß es bisher gelungen wäre, die Deutung dieses wichtigen Vorganges in die Form einer allgemein gültigen Lehre zu bringen. Die Frage nach dem Kupplungsmechanismus ist somit als noch strittig zu betrachten.

Nachdem Griess den Übergang von

Diazoaminobenzol $C_6H_5—NH—N=N—C_6H_5$ in
Aminoazobenzol $NH_2—C_6H_4—N=N—C_6H_5$

festgestellt hatte, wurde bekanntlich von Kekulé[2]) die Vermutung ausgesprochen, daß, analog wie bei dem Aminoazobenzol, auch die Oxyazokörper über die hypothetische Zwischenstufe einer Diazooxyverbindung erhalten werden können. So formulierte Kekulé die in Rede stehende Umwandlung wie folgt:

Diazooxybenzol $C_6H_5–O–N=N–C_6H_5$ → Oxyazobenzol $HO–C_6H_4N=N–C_6H_5$

Der Ansicht von Griess und Kekulé über die Entstehung von Zwischenverbindungen bei der Bildung von Azofarbstoffen

[1]) Die Arbeit wurde durchgeführt im Technisch-chemischen Lab. der Techn. Hochsch. Berlin und abgeschlossen bereits Anfang März 1925.

[2]) Ber. **3**, 234 (1870).

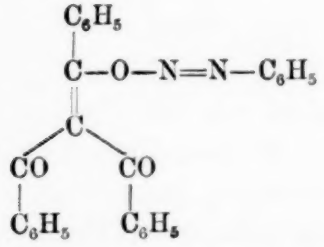
kann man die schon damals geltende, noch heute vertretene[1]) Anschauung gegenüberstellen, die im Kupplungsvorgang keine Umsetzung der Diazogruppe mit dem Auxochrom annimmt, sondern die Azofarbstoffbildung als eine Reaktion der Diazogruppe mit einem Kernwasserstoffatom der Azokomponenten betrachtet.

Während nun das Auftreten von Zwischenkörpern bei der Kupplung von Diazokomponenten mit gewissen Aminen, wie z. B. Anilin oder o-Toluidin, leicht nachzuweisen ist, gelang es bei der Kupplung von organischen Hydroxylverbindungen zunächst nicht, einen Diazooxykörper zu fixieren. Man erhielt demgemäß scheinbar infolge der erhöhten Reaktionsgeschwindigkeit der Enole stets nur die Oxyazoverbindungen, d. h. das Endprodukt der Reaktion.

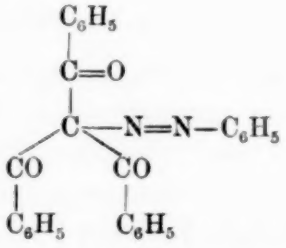
Erst im Jahre 1908 faßte Dimroth[2]) die erste Diazooxyverbindung[3]) und zwar in der aliphatischen Reihe. Hierdurch erhielt die Kekulésche Annahme ihre erste experimentelle Bestätigung.

Nachdem Dimroth festgestellt hatte, daß bei Desmotropen allein die Enol-, nicht aber die Ketoform mit Diazoverbindungen reagiert, kuppelte er unter anderem das Tribenzoylcarbinol mit diazotiertem Anilin. Es entstand eine wohl definierte, gelbe, bei 125° schmelzende Verbindung, die Dimroth als ein Benzol-O-Azotribenzoylmethan der Formel I erkannte.

I



II



Und zwar kann dieser Körper deswegen als eine Zwischenstufe zum Oxyazofarbstoff betrachtet werden, weil er die Eigen-

---

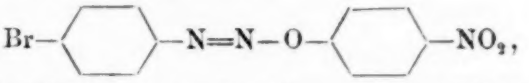
[1]) K. H. Meyer, Ann. Chem. **398**, 55 (1913).

[2]) Dimroth, Ber. **40**, 2404 (1907); **41**, 4014 (1908).

[3]) Nach einer Mitteilung von Auwers scheint Stebbius, Ber. **13**, 43 (1880), der erste gewesen zu sein, der eine Diazooxyverbindung herstellte.

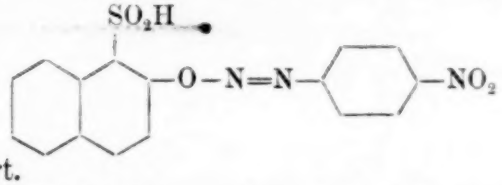
schaft besitzt, sich unter dem Einfluß der Wärme in das rote Benzol-C-Azotribenzoylmethan (II) umzulagern.

Dimroth konnte ferner durch Kupplung von p-Brombenzoldiazoniumchlorid mit p-Nitrophenol[1]) in der aromatischen Reihe die Entstehung eines Zwischenkörpers, nämlich des p-Br-Benzol-O-Azo-p-nitrophenols



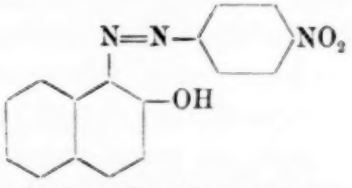
einwandfrei feststellen. Auch dieser Diazoäther lagert sich mit Leichtigkeit in den eigentlichen Oxyazokörper um.

Später hat H. Th. Bucherer[2]) gefunden, daß unter geeigneten Kupplungsbedingungen die 2,1-Naphtholsulfonsäure mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid eine Verbindung bildet, deren chemisches Verhalten sie als einen Diazooxykörper der Formel:



charakterisiert.

Die neue Verbindung zeigt eine außergewöhnliche, sich nach den verschiedensten Richtungen erstreckende Reaktionsfähigkeit, so daß sie geradezu als ein Schulbeispiel für die Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs von den jeweils wechselnden Reaktionsbedingungen bezeichnet werden kann. Eine der auffallendsten Eigenschaften dieses Zwischenkörpers ist seine Fähigkeit, mit größter Leichtigkeit, ja man kann wohl sagen, in Bruchteilen einer Sekunde in den als Pararot



bekannten roten Azofarbstoff überzugehen, und das unter Bedingungen, unter denen die Kupplung zwischen β-Naphthol und diazotiertem p-Nitranilin, falls sie überhaupt zustande kommt, viele Stunden erfordern würde.

[1]) Dimroth, ebenda.

[2]) Bucherer, Ber. **42**, 48 (1909) [s. auch Bucherer u. Sonnenburg, dies. Journ. [2] **81**, 1 ff. (1910)].

Das nächste Ziel war nun, zwecks Untersuchung diese in Wasser leicht lösliche Verbindung rein zu gewinnen. Hierzu wurden wiederholt Versuche angestellt, wie z. B. das Aussalzen der wäßrig-alkoholischen, bei 0° im Dunkeln gekühlten Lösung usw. Es zeigte sich indessen, daß die Diazooxyverbindung in trockener Form anscheinend existenzunfähig ist.

Insofern konnten die nachträglich erschienenen Ausführungen von Wahl und Lanz[1]), die über eine angebliche Isolierung der Diazooxyverbindung von Bucherer berichten, nicht bestätigt werden. Vielmehr muß an der Möglichkeit, diesen so labilen Körper in trockener Form herzustellen, vorläufig gezweifelt werden.

Wenn äquimolekulare, bicarbonatische Lösungen von 2,1-Naphtholsulfonsäure und p-Nitrobenzol-diazoniumchlorid miteinander vermischt werden, so ist die Entstehung der in Lösung bleibenden Diazooxyverbindung außer durch eine leichte Farbvertiefung nicht zu erkennen. Beim Eintragen einer Probe der gemischten Flüssigkeiten in verd. Säure bildet sich jedoch sofort Pararot. Diese Reaktion ist von besonderer Wichtigkeit für den Nachweis der Diazooxyverbindung.

Die Umlagerung der Diazooxyverbindung in den Oxyazokörper durch Ansäuern kann nämlich auf zweierlei Art bewirkt werden. Entweder durch tropfenweise Zugabe von Säuren zu der Lösung der Diazooxyverbindung oder umgekehrt durch Eintragung dieser Lösung in überschüssige Säure. Daß allein durch die letztere Art des Ansäuerns ein sicherer Nachweis für die Anwesenheit des Zwischenkörpers zu erblicken ist, läßt sich ohne weiteres verstehen. Denn würde nicht schon der besonders reaktionsfähige Zwischenkörper in der Lösung vorhanden sein, so würden beide Komponenten, 2,1-Säure und Diazoniumsalz, beim Eintragen in Salzsäure nicht etwa Pararot, sondern ein später noch zu besprechendes Diazoniumsulfonat liefern, das man auch dadurch erhält, indem man beide Komponenten einzeln in konz. Salzsäure einlaufen läßt.

Wie wichtig der Unterschied zwischen den zwei angegebenen Arten des Ansäuerns ist, läßt sich ferner durch das folgende Beispiel zeigen:

[1]) Rev. gen. d. Mat. Col. **28**, 33 (1923); Bull. soc. chim. **33**, 93 (1923). Vgl. auch Bucherer, Lehrbuch der Farbenchemie, II. Aufl. 134, 375.

Wenn äquivalente Lösungen der beiden Komponenten, p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid und 2,1-Naphtholsulfonsäure, a) in Bicarbonat und b) in ätzalkalischer Lösung vereinigt und die Mischungen aldann in überschüssige Salzsäure eingetragen werden, so entsteht im Fall a) sofort das Pararot, während im Fall b) auch nach längerem Stehen nur eine Trübung auftritt. Dies besagt, daß im Unterschied von den neutralen und schwach alkalischen Lösungen, in denen mit Leichtigkeit die Diazooxyverbindung entsteht, bei Überschreiten einer gewissen Alkalitätsgrenze dieser Körper sich nicht mehr bilden kann. Nach den experimentellen Ergebnissen ist diese Grenze in bezug auf die Konzentration des Natriumhydroxyds etwa zwischen 8 und 10% festzusetzen.

Läßt man dagegen auf die gemäß a) und b) bereiteten Lösungen tropfenweise Mineralsäure einwirken, so entsteht in beiden Fällen, bei a) sofort, bei b), sobald die Reaktion schwach sauer wird, das Pararot, wenn auch im Fall b) etwas träge, während doch die Lösung b) bei dem vorherigen Parallelversuch keine Farbstoffbildung geliefert hatte, weil sie eben keine Diazooxyverbindung enthielt. Hieraus ist ersichtlich, daß für den sicheren Nachweis des Diazooxykörpers nur das Eintragen seiner Lösung in überschüssige Säure in Frage kommt. Was die Entstehung des Azofarbstoffs bei tropfenweiser Zugabe von Säure zu den ätzalkalischen Lösungen der Komponenten betrifft, so kann diese durch zwei nebeneinander verlaufende Reaktionen verursacht sein:

1. nach Anneutralisierung infolge nachträglicher Bildung der Diazooxyverbindung und darauffolgende Umlagerung durch überschüssige Säure,
2. dadurch, daß die tropfenweise zugegebene Mineralsäure nach der Neutralisierung des Reaktionsmediums das Antidiazotat wieder in die Diazoniumverbindung[1]) umlagert. Diese kuppelt bei schwacher Acidität des Reaktionsmediums mit der β-Naphtholsulfonsäure, unter gleichzeitiger Abspaltung der Sulfogruppe[2]), zu Pararot.

---

[1]) Hantzsch, Die Diazoverbindungen S. 27 (Berlin 1921).
[2]) Tobias, DRP. Nr. 74688.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sei noch mitgeteilt, daß die im Verlauf der Untersuchung gesammelten Erfahrungen der Vorstellung widersprechen, daß die Antidiazotate in alkalischer Lösung kupplungsunfähig sind. Jedenfalls bedürfen die bisherigen Ansichten über diese Frage einer gewissen Berichtigung, nachdem sich feststellen ließ, daß verschiedene Antidiazotate, darunter auch gerade das Antidiazotat aus p-Nitrobenzoldiazoniumsalzen, verhältnismäßig leicht selbst in alkalischer Lösung zu kuppeln vermögen, und das sogar in weiterem Umfang, als selbst Hantzsch[1]) angibt. Eine höchst eigenartige, überraschende Ausnahme hiervon macht nun gerade die 2,1-Naphtholsulfonsäure von Tobias, die später noch eingehender geschildert werden soll.

Theoretisch ließen sich nunmehr zwei Konstitutionsmöglichkeiten für die Diazooxyverbindungen ausdenken, die durch die von Hantzsch eingeführte Stereoisomerie der Diazoverbindungen bedingt wären. Es kann nämlich durch Kupplung der Diazokörper mit Phenolen ein Diazoäther entstehen:

$$R-O-\boxed{H+HO}-N=N-R' \longrightarrow R-O-N=N-R'$$

oder, wenn sich die Reaktion zwischen Diazoniumverbindungen und stark sauren Phenolen vollzieht, ein Diazoniumsalz:

$$R-O-\boxed{H+OH}-\underset{\underset{N}{|||}}{N}-R' \longrightarrow R-O-\underset{\underset{N}{|||}}{N}-R' .$$

Hierdurch wird eine Verkettung erhalten, die an die Konstitution der später zu erwähnenden, ebenfalls durch Kupplung in saurer Lösung entstehenden Diazoniumsulfonate

$$R'-\underset{\underset{N}{|||}}{N}-O-SO_2R$$

erinnert.

Als Stütze dieser letzteren Vermutung (Auwers[2]) kann die von Dimroth[3]) ausgeführte Kupplung der Pikrinsäure

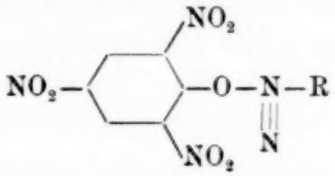
---

[1]) Hantzsch, a. a. O.

[2]) Auwers, Ber. **41**, 4306 (1908).

[3]) Dimroth, Ber. **50**, 1537 (1917).

und des Dinitrophenols mit sauren Diazoniumverbindungen dienen, wobei „Diazooxykörper“ entstehen,



deren salzartiger Charakter die Anwesenheit von fünfwertigem Stickstoff wahrscheinlich macht.

Sollte man nun entscheiden, ob die Diazooxyverbindung aus der 2,1-Säure und diazot. p-Nitranilin als Diazoniumsalz oder als Diazoäther vorlag, so mußten zunächst die Lösungen rein chemisch untersucht werden.

Lösungen der Diazooxyverbindung, selbst von neutraler Reaktion, ließen sich jedoch schwer untersuchen, da sie sich beim Stehenlassen derart schnell zersetzten, daß sie nach kurzer Zeit, in Mineralsäure eingetragen, nicht mehr Pararot bildeten. Es mußte daher ein geeignetes Medium gefunden werden, um die Lösung der Diazooxyverbindung in eine stabile Form zu bringen. Der spontane Zerfall der Lösungen des Diazooxykörpers ist daher in einer Reihe von Untersuchungen studiert worden.

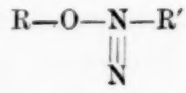
Es zeigte sich hierbei, daß beim Stehenlassen der neutralen bzw. schwach alkalischen Lösung der Diazooxyverbindung die Reaktion je nach der Konzentration und der Beschaffenheit des Reaktionsmediums hauptsächlich in zwei Richtungen verlaufen kann. Einerseits kann sich, wie das bei Natriumbicarbonat oder Acetat der Fall ist, die Hauptmenge des Diazooxykörpers in Pararot umlagern; oder er kann sich, wenn die Lösung schwach alkalisch ist, in Antidiazotat und 2,1-naphtholsulfonsaures Natrium spalten, wobei nebenher freilich auch etwas Pararot entstehen kann.

Eine Ausnahme von der eben ausgesprochenen Regel macht das Verhalten der Diazooxyverbindung in Pottaschelösung, die, obzwar sie sonst alkalisch reagiert, die Reaktion überraschenderweise mehr nach der Richtung der Pararotbildung lenkt.

Die eben erwähnten Bestimmungen sind — wie aus dem experimentellen Teil ersichtlich ist — nicht nur qualitativ,

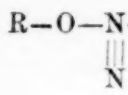
sondern auch quantitativ verfolgt und in vier typischen Koordinatenkurven graphisch dargestellt worden. Die dort angegebenen Zahlen beanspruchen indessen, obwohl sie mit Sorgfalt ermittelt wurden, keine große Genauigkeit. Sie sollen vielmehr lediglich dazu dienen, sich über die Umlagerungsgeschwindigkeit der Diazooxyverbindung zu unterrichten.

So wurde die vorher erwähnte Beobachtung bestätigt, daß bei zunehmender Konzentration des Alkalis die Diazooxyverbindung sich nicht mehr in die Oxyazoverbindung umlagert, sondern sich in ihre Bestandteile spaltet. Wird die Alkalikonzentration der einzelnen Lösungen, d. h. des 2,1-naphtholsulfonsauren Natriums und des Antidiazotates, vor der Vereinigung zu groß gewählt, so bildet sich überhaupt keine Diazooxyverbindung mehr. Danach würde also zu schließen sein, daß die Entstehung des Diazooxykörpers nur dann möglich ist, wenn die Reaktion des Kupplungsmediums in gewissen Grenzen, etwa zwischen dem schwach alkalischen und dem neutralen Zustand liegt. Ist das Reaktionsmedium schwach sauer, so erscheint es nicht ausgeschlossen, daß auch hier die Bildung einer Zwischenverbindung stattfindet, weil nämlich die Komponenten ziemlich rasch zum Pararot kuppeln. Der Zwischenkörper müßte aber, gemäß der Isomerisierung von Diazo- zu Diazoniumverbindungen in sauer reagierenden Medien, eine viel labilere Form haben, die vielleicht der Auwersschen Annahme entspricht:

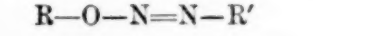


und die sich weit schneller als der Diazoäther in die Oxyazoverbindung umlagert.

Reagiert dagegen das Isodiazotat des p-Nitranilins mit dem neutralen Salz der 2,1-Naphtholsulfonsäure, so bildet sich die Diazooxyverbindung von der Formel eines Diazoäthers. Man hätte demnach praktisch zu unterscheiden, ob die Kupplung mit Diazoniumsalz in neutraler bzw. Isodiazotat in schwach saurer Lösung, oder mit Diazoniumsalz in schwach basischer, bzw. Isodiazotat in neutraler Lösung ausgeführt wird. Im ersteren Falle wäre die Konstitution

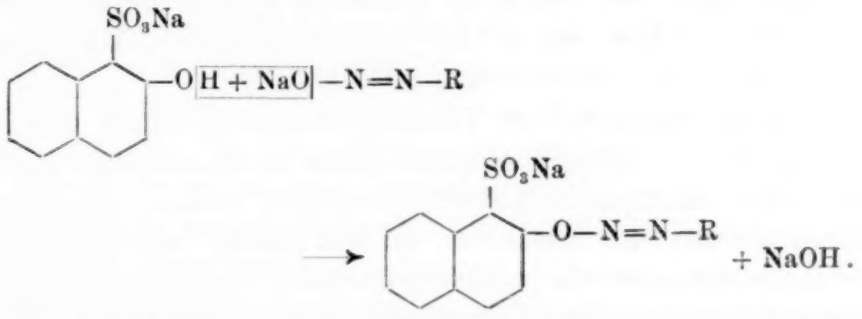


zu vermuten, während für die letzte Kupplungsmöglichkeit die Diazoätherform



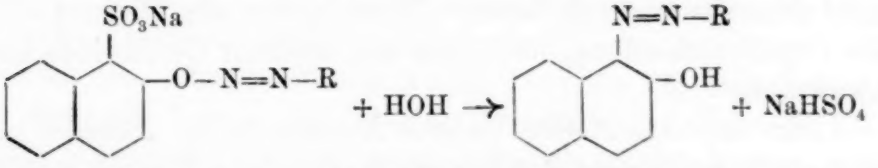
den Vorgang versinnbildlichen würde.

Wenn das Isodiazotat mit der 2,1-Säure reagiert, so ist für jedes Mol entstandener Diazooxyverbindung die Entstehung eines Mol Natriumhydroxyd vorauszusetzen:



Diese Annahme hat sich in einwandfreier Weise bestätigt. Es konnte in der Tat beim Stehenlassen einer völlig neutralen Lösung des Natriumantidiazotates mit dem 2,1-naphtholsulfonsauren Natrium nach einiger Zeit das Auftreten der alkalischen Reaktion mittels Indikatoren beobachtet und mit HCl titriert werden.

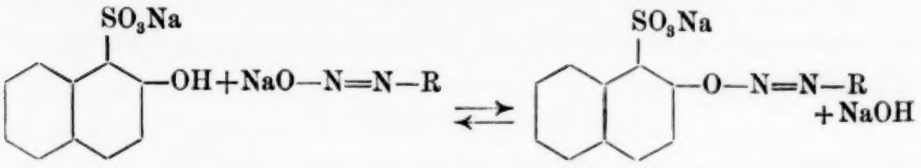
Wird die Flüssigkeitsmenge der Lösungen so gewählt, daß das entstandene Alkali in nicht zu starker Konzentration vorliegt, so kann beim Stehenlassen der Lösung die Umlagerung der Diazooxy- in die Oxyazoverbindung nach der Formulierung



auch noch stattfinden. Danach wird die Reaktion der Lösung von selbst wieder neutral. Die Entstehung des Alkalibisulfats ist hier nach den üblichen Methoden nachzuweisen.

Wenn dagegen die Alkalikonzentration zu groß wird, so wirkt sie auf die gebildete Diazooxyverbindung sozusagen „ver-

seifend“ derart, daß diese schließlich gespalten wird. Die eben beschriebenen Erscheinungen sind daher in der Gleichung



zusammenzufassen, wonach diese Bildung der Diazooxyverbindung ein reversibler Vorgang ist.

Hierdurch findet die Tatsache, daß die Bildung der Diazooxyverbindung und somit in manchen Fällen die Kupplung zum Oxyazokörper durch die Anwesenheit des Alkalis gehemmt wird, eine gemeinsame Erklärung.[1])

Um die Spaltung der Diazooxyverbindung durch das Reaktionsalkali zu verhindern, mußte dieses durch schwache Säuren oder sauer reagierende Mittel neutralisiert werden. Zu diesem Zweck wurden eine Reihe von milden Säuren und sauer reagierenden Agenzien, wie verdünnte Borsäure, Essigsäure, Zitronensäure, Kohlendioxydgas, Carbolsäure u. a. m. angewandt. Hierbei zeigte sich wider Erwarten, daß alle diese Mittel wohl imstande sind, den Zerfall der Diazooxyverbindung in Nitrosamin und 2,1-Sulfonsäure zu verhindern, daß sie aber alle die Umlagerung des Diazooxykörpers in Pararot beschleunigen, was wahrscheinlich eine Folge ihrer Säurewirkung ist.

Es entstand somit eine Art Dilemma: entweder ließ man die Lösung der Diazooxyverbindung nach ihrer Entstehung alkalisch, dann mußte sie sich beim Stehen, je nach der Konzentration des Alkalis, bei schwach alkalischer Reaktion teils in Pararot umlagern, teils in ihre Komponenten spalten, oder man neutralisierte mit Säure. Dann mußte die Diazooxy- in die Oxyazoverbindung, und zwar mit erhöhter Geschwindigkeit übergehen.

Die experimentellen Untersuchungen haben indessen gelehrt, daß die Lösung der Diazooxyverbindung dennoch stabilisiert werden kann. Dies wurde erreicht durch Zugabe eines Mittels, das wohl das spaltende Alkali chemisch zu binden vermag, dabei aber keineswegs saure Reaktion in der Lösung

[1]) Goldschmidt, Ber. 30, 687 (1887).

hervorruft. Es war dies das Calciumchlorid in Verbindung mit Bicarbonat.

Wenn die bicarbonatische Lösung der Diazooxyverbindung mit Chlorcalcium vermischt wird, so wird gemäß folgendem Schema:

$$NaOH + NaHCO_3 \xrightarrow{-H_2O} Na_2CO_3$$

und

$$Na_2CO_3 + CaCl_2 \longrightarrow CaCO_3 + 2\,NaCl$$

jede Spur von Alkali bzw. Soda beseitigt und dadurch jede Umlagerung oder Spaltung des Körpers vermieden. Mit der so vorbereiteten Lösung kann die Faser getränkt und noch nach 36 Stunden entwickelt werden.

Wenn nun die Kupplung von 2,1-Säure mit p-Nitrobenzoldiazoniumsalz vom theoretischen Standpunkt betrachtet wird, so können die gefundenen Tatsachen als Stütze der Annahme gelten, daß in diesem Falle die Kupplungsreaktion unter Bildung eines Zwischenkörpers verläuft. Dieser bildet sich in neutralen Lösungen anscheinend nicht mit der gleichen Geschwindigkeit wie er sich umlagert. Denn während bei Zusammenmengen zweier bicarbonatischer Lösungen von 2,1-Säure und p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid sofort die Diazooxyverbindung mit Säuren nachzuweisen ist, braucht ihre Umlagerung zum Pararot eine verhältnismäßig längere Zeit. Sie entspricht nämlich der Kupplungsdauer der Komponenten im neutralen Medium.

Ein Einwand gegen diese Behauptung könnte allerdings daraus abgeleitet werden, daß es nicht ohne weiteres erklärlich ist, warum die intramolekulare Umlagerungsgeschwindigkeit der Diazooxy- in die Oxyazoverbindung verhältnismäßig klein im Vergleich mit der Bildungsgeschwindigkeit dieser Verbindung ist. Man konnte sich fragen, warum die Umlagerung, die doch ein Prozeß ist, der sich innerhalb des Moleküls abspielt, langsamer vor sich gehen sollte als die Umsetzung der zwei getrennten Moleküle miteinander, die nach der allgemeinen Formulierung

$$R{-}O{-}\underbrace{H + HO}{-}N{=}N{-}R' \longrightarrow R{-}O{-}N{=}N{-}R'$$

stattfindet und sich praktisch in einer so kurzen Zeit vollzieht.

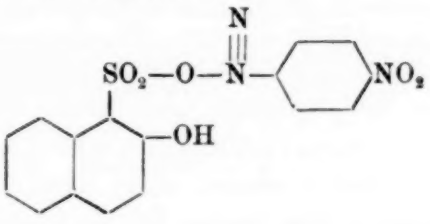
Die Bildungsgeschwindigkeit der Diazooxyverbindung aus 2,1-Säure und p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid in Bicarbonat ist unter Benutzung einer besonderen und neuartigen, aber sehr einfachen Apparatur gemessen und in der Tat als äußerst groß gefunden worden.

Die zur Bestimmung dieser Reaktionsgeschwindigkeit konstruierte Vorrichtung ist im experimentellen Teil beschrieben. Nur selten dürfte sich ein chemischer Vorgang, der sich in Bruchteilen einer Sekunde abspielt, durch eine so einfache und sichere Methode veranschaulichen und messend verfolgen lassen.

Man braucht für die Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeit, mit der sich die Komponenten zur Diazooxyverbindung vereinigen, nur jedesmal 2 Tropfen der äquimolekularen bicarbonatischen Lösungen von 2,1-Säure und Diazoniumverbindung sich zuerst treffen und sie dann vereinigt in eine Schale mit konz. Salzsäure fallen zu lassen, wo die Kupplungsreaktion unterbrochen wird. Je nach der vertikalen Entfernung des Treffpunktes der Tropfen von der Oberfläche der Säure, d. h. je nach der Fallhöhe und damit also Reaktionsdauer, wird sich beim Fallen der Tropfen in die Säure aus der Diazooxyverbindung der Pararotniederschlag bilden oder nicht. Da die Reaktion der beiden Lösungen miteinander in der Luft während der Falldauer der vereinigten Tropfen stattfindet und die erforderliche Fallhöhe genau durch lineare Messungen ermittelt werden kann, so ist durch diesen auch zu Vorlesungszwecken geeigneten Versuch eine Möglichkeit gefunden, die Bildungszeit der Diazooxyverbindung allein mit Hilfe einer einfachen Messung zu bestimmen.

Die experimentellen Untersuchungen über die Diazooxyverbindung aus 2,1-Säure und diazotiertem p-Nitranilin haben ferner zu der überraschenden Auffindung eines merkwürdigen, intensiv gelb gefärbten Körpers geführt, mit dessen Konstitution sich einige englische Chemiker eingehender befaßt haben. Zunächst wurde die Konstitution eines Isochinolinderivats von ihnen in Betracht gezogen. Inzwischen ist aber eine weitere Veröffentlichung erschienen, wonach es sich vermutlich um einen Phthalazinabkömmling handelt.

Bevor mit der Beschreibung dieser neuen Verbindung begonnen wird, soll der Übersicht halber mitgeteilt werden, daß nach dem Ergebnis der vorliegenden Arbeit die eigenartigen Reaktionen der 2, 1-Naphtholsulfonsäure mit diazotiertem p-Nitranilin je nach den verschiedenen Medien in vier Gruppen einzuteilen sind. Die beiden Komponenten liefern, je nachdem ob sie in stark saurer Lösung, in schwach saurer, in neutraler, bzw. schwach basischer oder in stark alkalischer Lösung reagieren, vier verschiedene Produkte. Von diesen waren bisher nur das Pararot und das durch Kupplung in stark saurer Lösung erhaltene Diazoniumsulfonat, das Isomere des Diazooxykörpers, bekannt. Wenn nämlich, nach D.R.P. 93305, 2,1-Naphtholsulfonsäure und p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid in stark saurer Lösung reagieren, so bilden sie weder die Diazooxyverbindung, noch kuppeln sie etwa zum Pararot. Sie lassen vielmehr ein wohl charakterisierbares, krystallinisches Diazoniumsulfonat von der Formel:



entstehen.

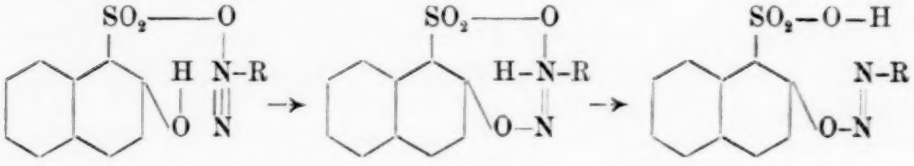
Das gelborange, in Wasser schwer lösliche Diazoniumsulfonat, das in der Technik als stabilisiertes Diazoniumsalz Verwendung finden sollte, löst sich mit Leichtigkeit in Bicarbonat oder Soda zur isomeren Diazoniumverbindung auf und kann, in dieser Form auf die Faser aufgetragen, durch Dämpfen oder mittels Säuren[1]) in Pararot übergeführt werden.

Aus unerklärlichen Gründen ist gerade diese Eigenschaft des Diazoniumsalzes, sich in Soda und Bicarbonat zur Diazooxyverbindung zu lösen und durch Säuren in den Farbstoff überzugehen, niemals in seiner ganzen Tragweite erkannt worden. Man findet wohl in der Patentliteratur[2]) Angaben über die Umwandlung der sodaalkalischen „Lösungen des Diazoniumsulfonats“ in Pararot. Daß diese Umsetzung jedoch

[1]) D.R.P. 280371.

[2]) Friedländer, Bd. XII, S. 375.

über die Diazooxyverbindung stattfindet, ist nicht erkannt worden, und man müßte danach annehmen, daß das Sulfonat unmittelbar in Pararot übergehen kann. Daß dies aber keineswegs zutrifft, ist aus der vorliegenden Arbeit ersichtlich, denn bei allen Reaktionen, bei denen durch nachfolgendes Ansäuern das Sulfonat sich in p-Nitranilinrot umwandelt, kann die Diazooxyverbindung als Zwischenprodukt nachgewiesen werden. Ein Beispiel hierfür bietet schon das Erwärmen der neutralen, wäßrigen Lösungen des Sulfonats auf etwa 60, wobei sich ein Stadium festhalten läßt, in dem die Diazooxyverbindung charakteristisch mit Säuren nachzuweisen ist. Der strukturelle Zusammenhang zwischen Diazoniumsulfonat und Diazooxyverbindung kann durch die Formulierung:



als eine intramolekulare Anlagerung, analog der Anlagerung eines Phenols an die dreifache N-Bindung der Diazoniumverbindungen gemäß Bucherer, erklärt werden.

Daß das Diazoniumsulfonat nach dem Eintragen in Soda- oder Bicarbonatlösung sich gegen Mineralsäuren genau so verhalten muß, wie die aus den getrennten Komponenten unmittelbar dargestellte Diazooxyverbindung, ist ohne weiteres verständlich.

Die Identität beider Lösungen läßt sich aber auch aus ihrem Verhalten gegen Alkalien erkennen. Wenn nämlich die bicarbonatische Lösung der Diazooxyverbindung, die entweder nach Bucherer aus den vorher getrennten Komponenten oder durch Lösen des Diazoniumsulfonats in Bicarbonat herstammen kann, mit konz. Natrium- oder Kaliumhydroxyd versetzt wird, so färbt sie sich sofort tief violettrot, ohne daß dabei ein Niederschlag entsteht. Die violettrote Lösung des Zwischenkörpers ändert ihre Farbe spontan beim Stehen und geht über eine rotbraune Mischfarbe in Dunkelgelb über.

Aus den früher beschriebenen Versuchen geht hervor, daß beim allmählichen Zusatz von Alkali zu der Diazooxylösung bei einer gewissen Konzentration eine Spaltung dieser Ver-

bindung in Antidiazotat und naphtholsulfonsaures Natrium erfolgt. Wird aber die neutrale Lösung der Diazooxyverbindung ohne weiteres mit konz. Alkali behandelt, so findet diese Spaltung nicht mehr statt. Es bildet sich dagegen die eben beschriebene violettrote Lösung, die beim Ansäuern weder Pararot noch Diazoniumsalz liefert, sondern nach einigem Stehen von selbst in eine gelbe, ebenfalls lösliche Verbindung übergeht, aus der das Kaliumsalz einer, in neutraler Lösung auch in der Hitze stabilen, gelben, wasserlöslichen Verbindung erhalten wird, die stark färbende Eigenschaften zeigt und bei etwa 295° schmilzt.

Die Herstellung dieser gelben Verbindung kann indessen unmittelbar aus dem Diazoniumsulfonat bei weitem günstiger erfolgen als über den Diazooxykörper, dessen Lösungen der Verdünnung halber ungenügende Ausbeute liefern. Durch rasches Eintragen einer wäßrigen Aufschlämmung des Diazoniumsulfonats in die entsprechende Menge einer 25 prozent. KOH-Lösung wird — nach der augenblicklichen Umwandlung in die tief violettrote Verbindung und nach dem Übergang von Violettrot über Braun zum Gelb — durch Aussalzen mit Kochsalz oder durch konz. Kalilauge eine kanariengelbe Substanz erhalten, die durch Auswaschen mit Alkohol in reiner Form gewonnen werden kann.

Es läßt sich nach dem angegebenen Verfahren bis zu einem gewissen Grade die öfters auftretende Spaltung der Diazooxyverbindung, durch Alkalieinwirkung, in Antidiazotat und 2,1-naphtholsulfonsaures Natrium verhindern. Ferner wird auch die Entstehung von kleineren Mengen Pararot vermieden, die sonst, beim Eintragen der immerhin sauren Aufschlämmung des Sulfonats in Bicarbonat, leicht eintritt.

Aus den Analysenwerten der aus Methylalkohol umkrystallisierten gelben Substanz ergibt sich ein Gehalt an Stickstoff von 10,25%, während sich für die Bruttoformel $C_{16}H_{10}O_6N_3SK$, die dem Kaliumsalz eines Isomeren der Diazooxyverbindung entspricht, 10,4% Stickstoff berechnen.

Es lag nicht mehr im Rahmen der vorliegenden Arbeit, die Konstitution der zuletzt besprochenen, sehr unbeständigen violettroten und der beständigen gelben Verbindung zu ermitteln. Ihre Bedeutung liegt darin, daß durch ihre Entstehung der

Zerfall der alkalischen Lösungen des Diazoniumsulfonats bzw. der Diazooxyverbindung aufgeklärt wurde. Wenn nämlich die Diazooxyverbindung in stark alkalischer Lösung stehengelassen wird, so geht sie hauptsächlich in die gelbe, lösliche Verbindung über, deren Bildung die Unbrauchbarkeit der Lösung für die Pararoterzeugung bewirkt.

Von Wichtigkeit für die Konstitutionsermittlung der neugefundenen Körper scheint im übrigen die Tatsache zu sein, daß beim Erhitzen der gelben, löslichen Verbindung mit Salzsäure die Sulfogruppe, entgegen den sonstigen Erfahrungen, nicht in der Form von Schwefelsäure abgespalten wird, sondern als Schwefeldioxydgas entweicht.

Gleichzeitig entsteht eine blaßgelbe, in Wasser schwer lösliche Verbindung, die im Gegensatz zu dem gegen Alkali unempfindlichen, leicht löslichen Gelb, durch Alkali kirschrot gefärbt wird.

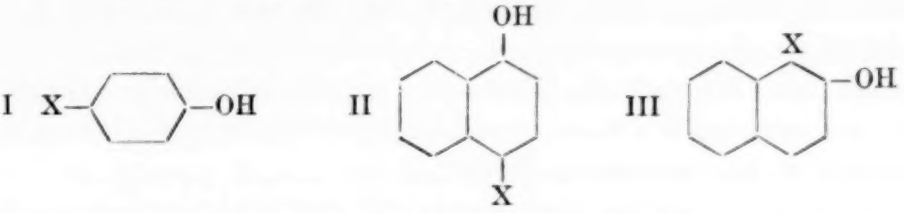
Über die Verallgemeinerungsfähigkeit der Reaktion wäre noch folgendes zu sagen:

Bei der hier untersuchten 2,1-Naphtholsulfonsäure ist die Sulfogruppe so locker gebunden, daß sie schon durch Einwirkung von heißer, verdünnter Säure hydrolytisch abgespalten werden kann.

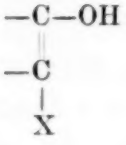
Diesem Umstand ist es zu verdanken, daß der Übergang von Diazooxy- in Oxyazoverbindung zwar in neutraler Lösung langsam, schwach saurer jedoch ziemlich rasch vor sich geht. Ist ein Substituent in 1-Stellung nicht vorhanden, wie z. B. bei der Kupplung von β-Naphthol mit diazotiertem p-Nitranilin, so ist anzunehmen, daß die Diazooxyverbindung wohl primär entstehen kann, sich aber, da die 1-Stellung im β-Naphthol unbesetzt ist, mit erhöhter Reaktionsgeschwindigkeit augenblicklich in die Oxyazoverbindung umlagert. Der Substituent der Azokomponente in o- oder p-Stellung zum Auxochrom trägt also nichts dazu bei, die Kupplungsreaktion etwa durch Bildung der Zwischenverbindung zu fördern; er vermag jedoch, unter gewissen Reaktionsbedingungen, den sofortigen Übergang in den Azofarbstoff zu verhindern.

Demnach wären an erster Stelle, für den Nachweis von Diazooxyverbindungen, Kupplungen von geeigneten Diazokomponenten mit Phenolen und Naphtholen auszuführen, die einen

labilen Substituenten in ortho- oder para-Stellung enthalten, d. h. also etwa folgende Konfigurationen:

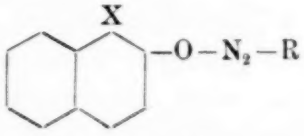


Hier bedeutet X das abspaltbare Radikal. In der Tat ist, wie man aus dem früher erwähnten Versuche von Dimroth ersehen kann, die Bildung von Diazooxyverbindung mit der Konfiguration I und in der aliphatischen Reihe mit der Gruppierung



verwirklicht worden. Über die Bildung von Diazooxyverbindungen bei Konfiguration III oder etwa den ihr entsprechenden p-substituierten Anthranolabkömmlingen liegen keine experimentellen Untersuchungen vor.

Es ist jedoch gelungen, einige Diazooxyverbindungen herzustellen, die der allgemeinen Formel



entsprechen, wobei X anstatt der Sulfogruppe ein labiler Substituent, wie Halogen, COOH, CH_2R usw. sein kann.

Versetzt man z. B. die bicarbonatische Lösung des β-Dinaphtholmethans oder des α-Chlor-β-naphthols mit der entsprechenden Menge diazotierten p-Nitranilins, so gelangt man zu den in Azo-Farbstoffe umlagerungsfähigen Diazooxyverbindungen.

Auch verschiedene andere Diazoniumverbindungen lassen sich über die Diazonium-2,1-naphtholsulfonate in die entsprechenden Oxyazofarbstoffe überführen.

Dies ist von einiger Wichtigkeit für die Herstellung von Azofarbstoffen auf der Faser, die nicht nur theoretisches,

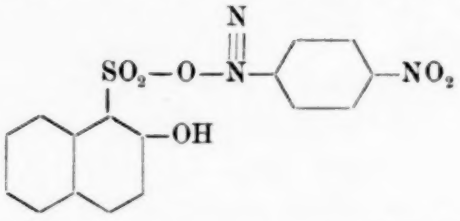
sondern auch praktisches Interesse beansprucht. Zu bemerken ist freilich, daß die Auswahl der hierfür in Betracht kommenden Diazokomponenten beschränkt ist, da nur solche mit gesteigerter Kupplungsfähigkeit leicht im gewünschten Sinne reagieren. So verliefen Versuche, um z. B. mittels Benzoldiazoniumchlorids Diazooxyverbindungen zu erzeugen, im allgemeinen mit negativem Erfolg.

II. Experimenteller Teil

A. Die Diazoniumsulfonate

1. Herstellung des p-Nitrobenzoldiazonium-2,1-naphtholsulfonats

Für die Herstellung des Diazoniumsulfonats, gemäß D.R.P. 93305, aus der 2,1-Säure und diazotiertem p-Nitranilin:



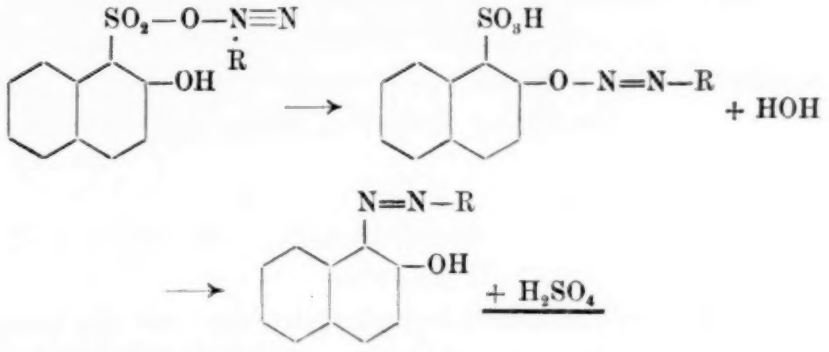
erwies sich folgendes Verfahren als zweckmäßig:

136 g (1 Mol) p-Nitranilin werden in 600 g konz. HCl und 1500 g Wasser unter gelindem Erwärmen gelöst. Das so hergestellte Chlorhydrat wird in eine Mischung, bestehend aus 70 g $NaNO_2$, 100 g konz. HCl und 500 g Eis, eingetragen. Wenn die Diazotierung beendet ist, was man daran erkennt, daß eine Probe, beim Versetzen mit Acetatlösung, einige Zeit klar bleibt, wird die Diazoniumlösung, die eine fahlgelbe Farbe haben muß[1]), abfiltriert und zu einer Lösung von 224 g (1 Mol) 2,1-Naphtholsulfonsäure oder der entsprechenden Menge des technischen Na-Salzes in 1000 ccm Wasser und 400 g konz. HCl unter Umrühren hinzugegeben. Durch Tüpfeln mit R-Salzlösung vermeidet man die Anwesenheit von überschüssiger Diazoniumverbindung. Die Ausscheidung des Diazoniumsulfonats findet infolge seiner Schwerlöslichkeit sofort statt.

[1]) Möhlau u. Bucherer, Farbenchem. Praktikum, III. Aufl., S. 97.

Eigenschaften: Helloranges, ziemlich haltbares Pulver von unbestimmtem Schmelzpunkt. Der Körper zersetzt sich beim Erwärmen im geschlossenen Gefäß zwischen 90 und 100°. Durch rasches Erhitzen tritt explosionsartiger Zerfall ein. Es bildet sich dabei eine voluminöse Asche, die stark nach Schwefeldioxyd riecht.

In kaltem Wasser ist das Sulfonat schwer löslich, daher kann es aus einer auf 40° erwärmten wäßrigen Lösung umkrystallisiert werden. Wenn die wäßrige Lösung bis auf 60° erhitzt wird, so lagert sich das Sulfonat um und geht in die Diazooxyverbindung über. Diese letztere läßt sich alsdann mittels Säuren (augenblicklicher Übergang in Pararot) nachweisen. Erhitzt man die Lösung über 70°, so geht die Diazooxyverbindung in Pararot über, indem die aus der 2,1-Naphtholsulfonsäure abgespaltene Sulfogruppe autokatalytisch:



den Zerfall begünstigt.

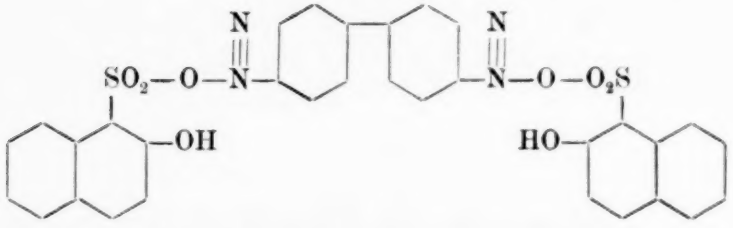
Ein ähnliches Verhalten ist beim Erhitzen der Lösung des Sulfonats in Alkohol und Eisessig festzustellen. Beim Erwärmen der Substanz in Eisessig auf annähernd 50° tritt plötzlich Auflösung ein, die Lösung färbt sich intensiv gelbbraun und schlägt rasch nach Dunkelrot um. Nach dem Abkühlen scheidet sich das Pararot in dunkelroten Nadeln vom Schmp. 250° aus. Die Umwandlung in alkoholischer Lösung verläuft langsamer als in Eisessig, so daß es möglich ist, bei etwa 40° durch Ansäuern die Diazooxyverbindung nachzuweisen. Beim weiteren Erhitzen über 70° liefert die alkoholische Lösung ohne Säurezugabe ebenfalls Pararot. Wenn die alkoholische Lösung geringe Mengen HCl enthält, zersetzt sich beim Erwärmen das Sulfonat unter Stickstoffentwicklung.

Schwefelsäure löst das Sulfonat mit tiefroter Farbe auf. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich jedoch nicht das Diazoniumsalz, sondern Pararot aus dieser Lösung aus. Salpetersäure ruft in der alkoholischen Lösung des Sulfonats eine charakteristische grüne Färbung hervor. In Natronlauge löst sich das Salz, unter gleichzeitiger tiefgreifender Veränderung, mit intensiv violettroter Farbe. Dabei entsteht zunächst die Diazooxyverbindung. Beim Eintragen der wäßrigen Lösung des Sulfonats in Ammoniak findet eine Zerlegung in 2,1-Naphtholsulfonsäure und p-Nitrodiazoaminobenzol[1]) statt.

Das Diazoniumsulfonat ergab folgende Analysenwerte:

$C_{16}H_{11}O_6SN_3$	Mol.-Gew. 373,12	Ber.	C 51,5	H 3,24	N 11,2	S 8,5
		Gef.	„ 51,2	„ 3,15	„ 11,3	„ 8,2

2. Herstellung des p-Diphenyl-tetrazonium-2,1-naphtholsulfonats



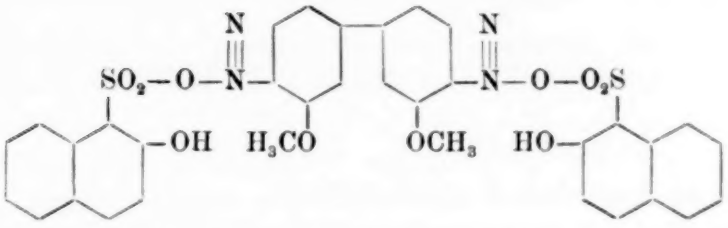
260 g (1 Mol) Benzidinchlorhydrat wurden mit der berechneten Menge Na-Nitrit und Salzsäure diazotiert und mit einer Lösung von 450 g (2 Mol) 2,1-Naphtholsulfonsäure oder der entsprechenden Menge technischen Na-Salzes in 800 g konz. HCl und 300 g Wasser in der Weise zur Reaktion gebracht, daß man die 2,1-Säure in die Lösung der Tetrazoverbindung eintrug. Mittels NaCl läßt sich das Sulfonat aussalzen.

Eigenschaften: Braungelbes Pulver von explosiven Eigenschaften. Schwer löslich in Wasser und neutralen Medien. Leicht löslich in verdünnten Alkalien. Seine sodaalkalischen Lösungen zeigen wie die aus p-Nitranilin (diazot.) erhältliche Diazooxyverbindung das Bestreben, durch Umlagerung in den entsprechenden Disazofarbstoff überzugehen.

---

[1]) Vgl. ähnliche Beobachtungen am Diazoniumchlorid bei Bucherer u. Wolff, Ber. **42**, 886 (1909).

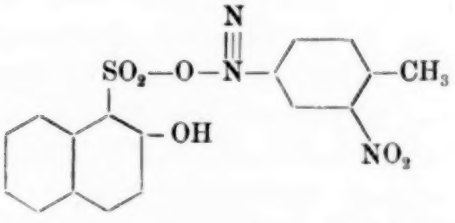
3. Herstellung des o, o′-Dimethoxy-p, p′-diphenyl-tetrazonium-2, 1-naphtholsulfonats



Die Darstellung dieses Sulfonats gelingt am besten durch Vereinigung von 1 Mol Tetrazoverbindung aus o-Dianisidin mit 2 Mol 2,1-Naphtholsulfonsäure in verdünnter Schwefelsäure, und zwar gibt man, um Verharzungen zu verhüten, die 2,1-Säurelösung zur Tetrazoverbindung und nicht umgekehrt.

Eigenschaften: Dunkelbraunes, explosives Pulver, löslich in Wasser. Seine neutralen und schwach alkalischen Lösungen werden durch Säureeinwirkung in einen tiefblauen, nicht näher untersuchten Farbstoff umgelagert.

4. Herstellung des m-Nitro-p-toluol-diazonium-2, 1-naphtholsulfonats

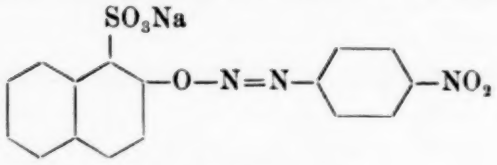


Auch durch die Einwirkung von molekularen Mengen des diazotierten m-Nitro-p-toluidins auf 2,1-Naphtholsulfonsäure in HCl-Lösung erhält man eine stabile Verbindung, die sonst in chemischer Hinsicht keinen großen Unterschied von den eben beschriebenen Diazoniumsulfonaten aufweist.

Eigenschaften: Dunkeloranges, haltbares Pulver. Schwer löslich in Wasser. Leicht löslich in Alkalien. Durch Erhitzen seiner wäßrigen Lösungen entsteht der zugehörige orangerote Oxyazofarbstoff.

B. Die Diazooxyverbindungen

Herstellung der Diazooxyverbindung aus der 2,1-Naphtholsulfonsäure und diazotiertem p-Nitranilin



a) Aus den Komponenten.

Bucherer[1]) hatte zuerst die Diazooxyverbindung der 2,1-Säure durch Kupplung dieser Säure mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid in sodaalkalischer Lösung hergestellt. Es ist indessen besser, um Nebenreaktionen zu vermeiden, zur Herstellung der Diazooxyverbindung die bicarbonatische Lösung des 2,1-naphtholsulfonsauren Na mit einer frisch hergestellten bicarbonatischen Lösung des p-Nitrobenzoldiazoniumchlorids zur Reaktion zu bringen.

Die Bildung der Diazooxyverbindung erfolgt augenblicklich, doch scheidet sich der Körper infolge seiner Leichtlöslichkeit erst nach dem Zusatz von Kochsalz, und dann nur unvollkommen aus.

Eigenschaften: Die so hergestellte Verbindung ist so unbeständig, daß sie nicht in analysenreiner Form isoliert werden konnte. Sie stellt vielmehr eine blaßorange-braune Substanz dar, die beim Aussalzen flockenartig ausfällt und sich beim Stehen leicht in Pararot umlagert. Zugabe von Mineralsäure oder Erwärmen der Lösung beschleunigt diese Umlagerung. Durch Einwirkung von Ätzalkali wird die Diazooxyverbindung intensiv violettrot gefärbt.

b) Aus dem Diazoniumsulfonat.

350 g trockenes, säurefreies p-Nitrobenzoldiazonium-2,1-Naphtholsulfonat werden mit 500 g Wasser in der Reibschale fein verrieben. Die so erhaltene Aufschlemmung wird unter Umrühren in eine Lösung von 100 g Soda in 1000 g Wasser eingetragen. Es entsteht sofort eine gelborange Lösung, die dieselben Eigenschaften wie die vorher beschriebene Lösung der Diazooxyverbindung besitzt.

---

[1]) Ber. **42**, 48 (1908).

Spontaner Zerfall der Lösungen der Diazooxyverbindung aus der 2,1-Naphtholsulfonsäure und diazotiertem p-Nitranilin

Die nachfolgenden Untersuchungen lassen die weitgehende Abhängigkeit der Umlagerungsgeschwindigkeit der Diazooxyverbindung von der Beschaffenheit des Reaktionsmediums erkennen.

Die in der Zerfallskurve angegebenen Werte sind durch Abwägungen ermittelt und stellen die Durchschnittszahlen aus je zwei Parallelversuchen dar. Die Hauptzerfallsprodukte der Diazooxyverbindung sind das Pararot, in schwach sauren bzw. neutralen, oder, in schwach alkalischen Lösungen, das Antidiazotat und die 2,1-Naphtholsulfonsäure. Die Menge der jeweils abgespaltenen Diazoverbindung wurde nach dem Ansäuern und Anneutralisieren mit R-Salzlösung titriert oder sonst durch Wägung der abgeschiedenen Farbstoffe ermittelt.

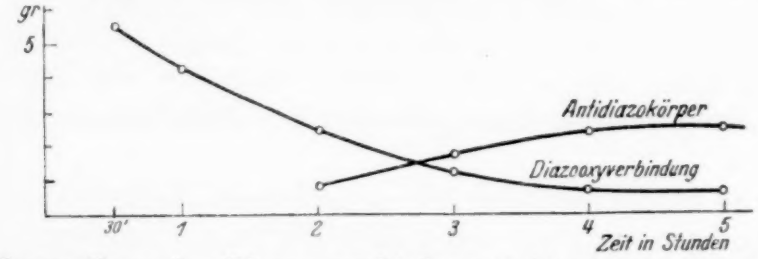
1. Zerfall der bicarbonatischen Lösung der Diazooxyverbindung

50 g säurefreies, reines, trockenes Diazoniumsulfonat wurden in 500 ccm 4 prozent. $NaHCO_3$-Lösung gelöst. Nach bestimmten Zeitabständen (durchschnittlich eine Stunde) wurden mit einer Pipette 100 ccm der Lösung herausgenommen und in eine konz. Lösung von reiner HCl (spez. Gew. 1,185) eingetragen. Das sofort ausgeschiedene Pararot wurde abfiltriert und das Filtrat nach dem Anneutralisieren mit Soda mit einer bicarbonatischen R-Salzlösung gekuppelt. Die hierbei erhaltenen Farbstoffniederschläge wurden ausgewaschen, getrocknet und abgewogen. Die aus der Umwandlung der Diazooxyverbindung freigewordene Schwefelsäure wurde mittels BaCl ausgefällt. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihen sind durch die nachfolgende Kurve (Fig. 1) graphisch versinnbildlicht.

2. Zerfall der Diazooxyverbindung in acetatischer Lösung

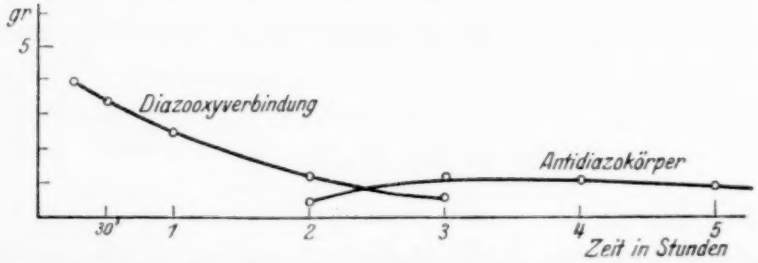
50 g säurefreies, reines Sulfonat wurden in 500 ccm 15 prozent. Natriumacetatlösung gelöst. Wie vorher beschrieben, wurden jede Stunde 100 ccm der so erhaltenen Lösung in

reine Salzsäure eingetragen. Die Ermittlung der Werte verlief wie angegeben.



Die Umwandlung der Diazooxyverbindung in bicarbonatischer Lösung
Fig. 1.

Der spontane Zerfall der Diazooxyverbindung geht in Acetat, wie man sieht, bedeutend schneller wie in Bicarbonat vor sich.



Die Umwandlung der Diazooxyverbindung in einer Na-Acetatlösung
Fig. 2

3. Zerfall der Diazooxyverbindung in Sodalösung

50 g säurefreies, reines Sulfonat wurden in 500 ccm einer 8 prozent. Na_2CO_3-Lösung gelöst. Je 100 ccm der gelbbraunen Lösung wurden wie bei den vorher beschriebenen Versuchsreihen nach gewissen Zeitabständen in konz. Salzsäure eingetragen.

Die Ergebnisse sind aus Fig. 3 ersichtlich.

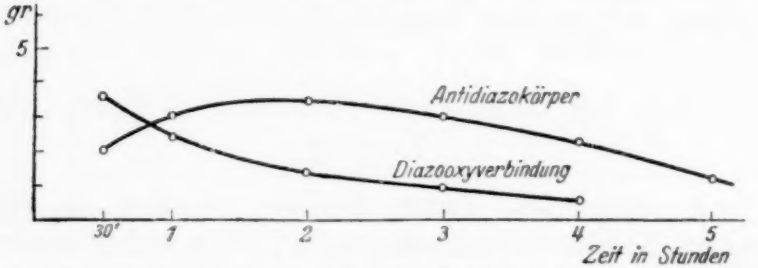
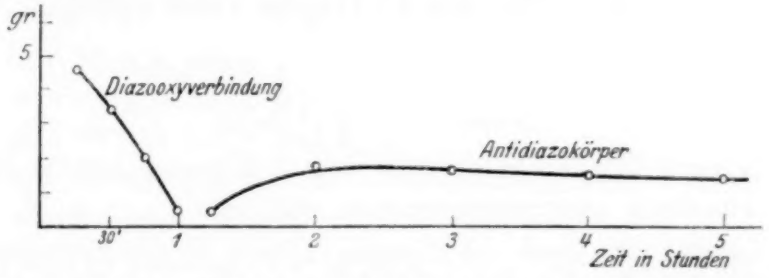


Fig. 3. Umwandlung der Diazooxyverbindung in einer Sodalösung

4. Zerfall der Diazooxyverbindung in einer Pottaschelösung

50 g säurefreies, reines Sulfonat wurden in 500 ccm 6 prozent. K_2CO_3-Lösung gelöst. Auf diesen Gegenstand gedenke ich (B.) in einer besonderen Veröffentlichung zurückzukommen.

Überraschenderweise ist das Verhalten der Diazooxyverbindung in Pottasche im Vergleich zu Soda ein gänzlich anderes. Aus unerklärlichen Gründen geht der Zerfall in diesem Medium, bei annähernd gleicher Konzentration, bedeutend schneller vor sich. Die Fig. 4 stellt den besprochenen merkwürdigen Reaktionsverlauf dar.



Umwandlung der Diazooxyverbindung in einer Pottaschelösung
Fig. 4

Außer den eben erwähnten milden Alkalien kommen für die Entstehung der Diazooxyverbindung eine Reihe von Agenzien, wie Natriumphosphat, lösliches Natriumsilikat, Schlemmkreide und sonstige Erdalkalicarbonate usw. in Betracht. Das Verhalten des Diazoniumsulfonates in allen diesen Medien läßt sich immer auf einen der vier hier angegebenen typischen Fälle zurückführen. Der Übergang der in Bicarbonat frisch hergestellten Diazooxyverbindung in Pararot vollzieht sich auf Zusatz von Salzsäure fast quantitativ. Die aus den Diagrammen ersichtlichen Werte beziehen sich auf die bei den angegebenen Zeiten in Lösung vorhandenen Mengen der Diazooxyverbindung.

Der Einfluß der Acidität und Alkalität des Mediums auf den Zerfall der Diazooxylösungen

Die Tatsache, daß durch die Zunahme von Säureionen in der Lösung der Diazooxyverbindung der Zerfall zum Pararot beschleunigt wird, ist aus folgender Versuchsreihe ersichtlich.

15 g säurefreies, reines Diazoniumsulfonat wurden in 180 ccm 4 prozent. Bicarbonatlösung gelöst. Darauf wurden gleichzeitig:

1. 30 ccm der Lösung mit 20 Tropfen einer 1 prozent. Salzsäurelösung versetzt.
2. 30 ccm der Lösung mit 10 Tropfen einer 1 prozent. Salzsäurelösung versetzt.
3. 30 ccm der Lösung mit 5 Tropfen einer 1 prozent. Salzsäurelösung versetzt.
4. 30 ccm wurden ohne Zutaten stehengelassen.
5. 30 ccm wurden mit 10 Tropfen einer 2 prozent. Sodalösung versetzt.
6. 30 ccm wurden mit 20 Tropfen einer 2 prozent. Sodalösung versetzt.

Dauer des Zerfalls

Lösung 1: Nur innerhalb von 5 Minuten konnte Diazooxyverbindung noch nachgewiesen werden.

Lösung 2: Nach 10 Minuten konnte Diazooxyverbindung noch nachgewiesen werden.

Lösung 3: Auch nach 15 Minuten konnte Diazooxyverbindung noch nachgewiesen werden.

Lösung 4: Es konnte noch nach 3 Stunden Diazooxyverbindung nachgewiesen werden.

Lösung 5: Nach 4 Stunden konnte Diazooxyverbindung noch nachgewiesen werden.

Lösung 6: Noch innerhalb 4 Stunden konnte Diazooxyverbindung nachgewiesen werden.

Die eben beschriebenen Bestimmungen wurden in der Weise ausgeführt, daß jedesmal bei den angegebenen Zeiten zunächst der in der Lösung spontan entstandene Pararotniederschlag abfiltriert und alsdann das Filtrat mit Salzsäure versetzt wurde. Bei Lösung 5 und 6 machte sich das Auftreten eines rotbraunen Niederschlags bemerkbar, der nicht aus Pararot bestand. Bei den sodaalkalischen Lösungen der Diazoxyverbindung ist ferner eine Umwandlung in Pararot und eine Zerlegung in Nitrosamin + 2,1-naphtholsulfonsaures Na nebeneinander festzustellen.

Stabilisierung der Lösungen der Diazooxyverbindung

Die bicarbonatische Lösung der Diazooxyverbindung zerfällt, wie aus Fig. 1 ersichtlich ist, innerhalb 3 Stunden größtenteils in ihre Bestandteile Antidiazotat + 2,1-Naphtholsulfonsäure, die sich im Laufe der Zeit wieder vereinigen, aber — unter Abspaltung der Sulfogruppe — zu Pararot. Um diese Umwandlungsgeschwindigkeit zu verlangsamen, wurden Zusätze von verschiedenen Mitteln zu den Lösungen der Diazooxyverbindung hinzugegeben.

20 g säurefreies, reines Sulfonat wurden in 180 g 4 prozent. $NaHCO_3$-Lösung eingetragen und mit der so entstandenen Lösung der Diazooxyverbindung Parallelversuche ausgeführt, indem je 30 ccm der Lösung

1. mit 30 ccm einer 10 prozent. Bariumchloridlösung,
2. mit 20 ccm einer 2 prozent. Bleiacetatlösung,
3. mit 30 ccm Schlemmkreide,
4. mit 20 ccm 10 prozent. Calciumchloridlösung versetzt,
5. mit Kohlendioxydgas gesättigt wurden.

Nach 4 Stunden waren alle diese Lösungen mehr oder weniger in Pararot übergegangen. Nur Lösung 4, die mit Calciumchlorid versetzt war, konnte auch nach 36 Stunden mittels Säure noch zu Pararot entwickelt werden.

Zur Stabilisierung wurden außerdem schwach saure Medien wie Borsäure, Ameisensäure, Phenol, Brechweinstein, Kaliumchromat usw. verwendet. Diese letzten Versuche lieferten jedoch aus schon oben angeführten Gründen keine brauchbaren Ergebnisse.

Vergleichende Einwirkung von Säure und Alkali auf die Lösung der Diazooxyverbindung

5 g reines, trockenes, säurefreies p-Nitro-benzoldiazonium-2,1-naphtholsulfonat wurden in 300 ccm 4 prozent. Natriumbicarbonatlösung gelöst. Die Lösung zeigte schwach alkalische Reaktion an; sie wurde in drei Teile geteilt:

I. 100 ccm der Lösung wurden mit einem Tropfen 2 prozent. HCl versetzt.

II. 100 ccm der Lösung wurden mit einem Tropfen 1 prozent. NaOH versetzt.

III. 100 ccm der Lösung wurden ohne Zutaten stehen gelassen.

Ergebnisse: Nach 1 Stunde wurde aus Lösung I 0,5 g Pararot gewonnen, während aus Lösung III nur unwägbare Mengen des Farbstoffes ausfielen. Die Lösung II, die beim Versetzen mit NaOH nicht mehr violettrote Färbung annimmt und daher keine gelbe Verbindung (vgl. S. 53) lieferte, war außer in Pararot zum Teil infolge Dissoziation in Na-Diazotat und 2,1-naphtholsulfonsaures Na übergegangen. Nebenbei machte sich das Auftreten geringer Mengen eines nicht näher untersuchten rotbraunen Niederschlags bemerkbar, der weder Pararot noch Nitrosamin war, sich in 20 % NaOH mit brauner Farbe löste und durch Säurezugabe farblos wurde.

Die Erwärmung der gelösten Diazooxyverbindung führt in allen drei Fällen mehr oder weniger einheitlich zum Pararot.

Die Einwirkung von Sodalösung auf das Diazonium-2,1-naphtholsulfonat

Je 5 g reines Sulfonat wurden gelöst:

1. in konz. Sodalösung,
2. in überschüssiger n-Sodalösung,
3. in äquivalenten Mengen n-Sodalösung.

Nach 36 stündigem Stehen wurden die drei Lösungen untersucht. Die Lösung 1 war gelbbraun gefärbt und zeigte eine Trübung. Beim Eintragen in Mineralsäure lieferte sie kein Pararot. In der Lösung 2, die ebenfalls einen gelben Auslauf beim Tüpfeln auf Fließpapier zeigte, jedoch keine Ausscheidung enthielt, konnte gleichfalls mittels Säure die Diazooxyverbindung nicht mehr nachgewiesen werden, wohl aber in Lösung 3, in der kleinere Mengen von Pararot entstanden waren. Alle drei Lösungen wurden nach 48stündigem Stehen angesäuert, filtriert und in acetatische R-Salzlösungen eingetragen. Da die zwei ersten Lösungen teilweise einen Zerfall in Diazotat und 2,1-naphtholsulfonsaures Na erlitten hatten, konnte im Filtrat nach dem Ansäuern, d. h. nach der Isomerisierung, das Diazoniumsalz mit R-Salzlösung Farbstoff erzeugen. Dagegen konnten aus Lösung 3 nur geringe Mengen des R-Salzfarbstoffes erhalten werden.

Die ätzalkalische Lösung des Diazoniumsulfonats

Die Einwirkung von Ätzalkalien auf das Diazoniumsulfonat läßt bei zunehmender Konzentration zwei in verschiedenen Richtungen verlaufende Reaktionen erkennen. Wie eben gezeigt, tritt bei zunehmender Alkalität beschleunigte Zerlegung der primär entstandenen Diazooxyverbindung in Antidiazotat und 2,1-naphtholsulfonsaures Na ein. Anderseits aber kann die gebildete Diazooxyverbindung durch stärkere Einwirkung von Alkali in die violettrote und über diese in die lösliche gelbe Verbindung übergehen. Es ist also erforderlich, um die gelbe Verbindung zu erzeugen, zuerst die Zwischenstufe des violettroten Körpers entstehen zu lassen, entweder durch Einwirkung von starkem Alkali auf die neutrale Diazooxyverbindungslösung oder unmittelbar aus dem Diazoniumsulfonat. Der Übergang der Diazooxyverbindung über die violettrote Verbindung in das lösliche Gelb erfordert Zeit. Es gibt daher violettrotgefärbte, ätzalkalische Lösungen, die, wenn sie, frisch hergestellt, in Säure eingetragen werden, sofort Pararot liefern können, also noch den Diazooxykörper enthalten.

Über die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Alkalikonzentration gibt die folgende Versuchsreihe Aufschluß:

3 g des reinen p-Nitrobenzoldiazonium-2,1-naphtholsulfonates wurden gelöst in je 300 ccm

1. n/1000-NaOH-Lauge,
2. n/100-NaOH-Lauge
3. n/10-NaOH-Lauge,
4. 10 prozent. NaOH-Lauge
5. 20 prozent. NaOH-Lauge,
6. 40 prozent. NaOH-Lauge.

Ergebnisse:

Lösung 1: Das Diazoniumsalz löst sich bei dieser Konzentration schwer; wird aber der Flüssigkeit allmählich, bis zur äquivalenten Menge, tropfenweise n/1000-NaOH-Lösung weiter zugesetzt, so löst sich das Salz schließlich mit blaßgelber Farbe langsam auf. Dabei bildet sich die Diazooxyverbindung. Diese ist durch Eintragen einer Probe in Säure an der Entstehung kleiner Mengen von Pararot erkenntlich.

Lösung 2: Das Salz löst sich hierbei leichter auf. Die Lösung war ebenfalls gelb gefärbt und gab diesmal beim Eintragen in Salzsäure beträchtlichere Mengen Pararot.

Lösung 3: Erst bei der Konzentration der n/10-NaOH-Lauge trat die violettrote Färbung auf. Die frisch bereitete Lösung enthält aber noch Diazooxyverbindung, denn durch Eintragen in Säure entsteht Pararot. Dabei verschwindet die violettrote Färbung sofort, und die Lösung wird gelb. Die ursprüngliche violettrote Färbung kann durch Versetzen mit Alkali wiederhergestellt werden. Beim Stehenlassen der violettroten Lösung tritt innerhalb 15 Minuten Umlagerung in die schon oben besprochene, ebenfalls lösliche gelbe, mit Alkali nicht mehr umschlagende Verbindung ein. Nachdem diese Umwandlung stattgefunden hat, gibt die gelbe Lösung auch beim Ansäuern keine Pararotfällung mehr. Die angesäuerte Lösung enthält jedoch noch Spuren der Diazoniumverbindung (mittels R-Salzlösung festgestellt).

Lösung 4: Diese Lösung zeigt annähernd dasselbe Verhalten wie Lösung 3. Sie war nur stärker violettrot gefärbt. Neben der Abwesenheit der Diazooxyverbindung ist bei ihr das Auftreten größerer Mengen des Antidiazotates festzustellen.

Lösung 5: Charakteristisch für diese Lösung ist außer der völligen Abwesenheit von Diazooxyverbindung die Abnahme der Spaltung in Antidiazotat zugunsten der Bildung von gelber Verbindung. Aus dieser Lösung läßt sich durch Zugabe von konz. NaOH die gelbe Verbindung in Flocken ausscheiden.

Lösung 6: Bei einer derartig starken Einwirkung auf das Sulfonat ist kein einheitlicher Reaktionsverlauf festzustellen. Es wurde eine braune Masse erhalten, die erst beim Verdünnen mit Wasser die gelbe Verbindung entstehen ließ.

Der Unterschied zwischen den neutralen und den ätzalkalischen Lösungen des Diazonium-2,1-naphtholsulfonats

ist noch aus folgendem ersichtlich:

3 g reines Sulfonat wurden

1. in 100 ccm 4 prozent. $NaHCO_3$-Lösung gelöst und sich selbst überlassen,
2. in 100 ccm 4 prozent. $NaHCO_3$-Lösung gelöst und sofort mit 3 ccm 40prozent. KOH versetzt,
3. in 100 ccm 4 prozent. Na_2CO_3 gelöst und sofort mit 3 ccm 40prozent. KOH versetzt,

4. in 100 ccm 4 prozent. Na_2CO_3 gelöst und nach 4 stündigem Stehen mit 3 ccm 40prozent. KOH versetzt.

Ergebnisse:

1. Der Zerfall dieser Lösung innerhalb 6 Stunden lieferte in der Hauptsache Pararot.
2. Durch die sofortige Einwirkung von KOH wurde die violettrote Färbung hervorgerufen. Nach 6 stündigem Stehen war die violettrote in die gelbe Verbindung umgelagert, während Pararot nicht mehr durch Ansäuern erhalten werden konnte.
3. Die sofortige Einwirkung von konz. KOH lieferte auch dieses Mal nach längerem Stehen, über das Violettrot, den gelben Körper, daneben geringe Mengen einer braunen Ausscheidung (Unterschied gegen 2).
4. Es wurde wiederum festgestellt, daß die sodaalkalischen Lösungen der Diazooxyverbindung beim Stehen zerfallen in Nitrosamin, 2,1-naphtholsulfonsaures Na und andere Nebenprodukte. Deswegen konnte eine Ausscheidung der gelben Verbindung, durch Zugabe von KOH, nicht erzielt werden.

2,1-Naphtholsulfonsäure und p-Nitrobenzolnatriumdiazotat in ätzalkalischer Lösung

Im Anschluß an die eben beschriebenen Ergebnisse ist noch die nachfolgende Versuchsreihe über das Gleichgewicht in Lösungen von 2,1-Naphtholsulfonsäure + Antidiazotat von Interesse:

4 g reines 2,1-naphtholsulfonsaures Na + 3 g reines Na-Antidiazotat wurden in je 200 ccm 4%igem Na-Bicarbonat gelöst und darauf eingetragen in:

1. 200 ccm n/1000-NaOH-Lösung,
2. 100 ccm n/100-NaOH-Lösung,
3. 100 ccm n/10-NaOH-Lösung,
4. 100 ccm 8 prozent. NaOH-Lösung.

Ergebnisse: Nach 2 stündigem Stehen konnte bei Lösung 1 und 2 durch Eintragen in Säure die Anwesenheit von Diazooxyverbindung festgestellt werden (Bildung geringer Mengen

Pararot). Dementsprechend färbten sich die Lösungen durch weitere Zugabe von konz. Alkali intensiv violettrot. Die Lösungen 3 und 4 zeigten dagegen dieses Verhalten nicht, da Alkali bei dieser Konzentration die Entstehung des Diazooxykörpers verhindert. Demgemäß bilden beide Komponenten in konz. NaOH-Lösungen, auch bei längerem Stehen in der Kälte, die gelbe lösliche Verbindung nicht, da deren Entstehung ja die Bildung des Diazooxykörpers voraussetzt.

Die Bildungsgeschwindigkeit der Diazooxyverbindung

Anschließend sei eine einfache Apparatur zur Messung der Bildungsgeschwindigkeit der Diazooxyverbindung beschrieben.

Zwei Tropftrichter A und B (Fig. 5) sind durch verstellbare Klammern an dem in Zentimeter eingeteilten Stativ C befestigt.

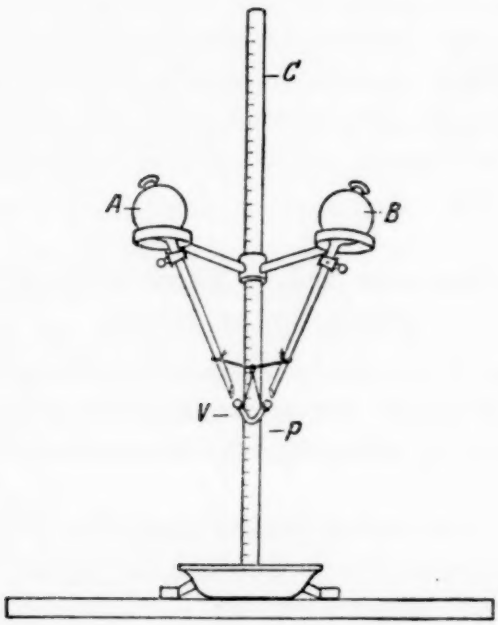


Fig. 5

Die Laufröhren der Trichter sind derart im spitzen Winkel zueinander gestellt, daß sich die in ihnen enthaltenen Flüssigkeiten bei gleichzeitigem Herausströmen als konvergierende Strahlen in einem Punkte *P* treffen können.

Für den Fall, daß die Beobachtung mit tropfenweise auslaufenden Lösungen gemacht wird (das Auslaufen läßt sich

mittels Abdrosselungsvorrichtung an jedem Trichter regulieren), ist im Treffpunkt *P* ein V-förmiger Glasstab durch einen Draht an den Trichterrohren zu befestigen. Dieser Sammler *V* dient dazu, die an seinem oberen Ende fallenden Tropfen bis zur unteren Spitze des Winkels zu leiten, wo sie nach ihrer Vereinigung weiter abwärts fallen können. Im Augenblick des Zusammentreffens der beiden Tropfen fängt die chemische Umsetzung der beiden Lösungen an und wird während der ganzen Falldauer in der Luft fortgesetzt. Erst beim Anlangen in einer unterhalb der Trichter befindlichen, mit konz. Säure gefüllten Schale wird die Reaktion augenblicklich unterbrochen. Mittels der am Stativ verstellbaren Trichter kann der Fallweg der Tropfen, d. h. die Entfernung zwischen dem Treffpunkt *P* (Spitze des Sammlers) und der Oberfläche der Säurelösung beliebig geändert werden.

Kennt man die Fallhöhe, die für die Entstehung der Diazooxyverbindung erforderlich ist und daraus die Zeit, so ist die Falldauer gleich der Reaktionszeit. Auf diese Weise ließ sich die Bildungsgeschwindigkeit des Diazooxykörpers ohne weiteres berechnen.

Beispiel:

Es wurden beide Trichter gefüllt, der eine mit 200 ccm einer bicarbonatischen Lösung von 2 g reinem 2,1-naphtholsulfonsauren Na, der andere mit 100 ccm einer n/10-Lösung von frisch hergestelltem p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid, vermischt mit 100 ccm 4 prozent. Bicarbonatlösung. Der Versuch wurde so geregelt, daß aus jedem Trichter gleichzeitig je ein Tropfen der Lösung in der Sekunde auslief. Es wurde nunmehr folgende Versuchsreihe durchgeführt:

15 Tropfen aus jedem Trichter, in der Spitze des Sammlers vereinigt, fielen auf eine mit konz. HCl-Lösung gefüllte Vorlage bei einem Fallweg von 55, 85, 135 und 180 ccm.

Bei 55 cm Abstand trat in der Säure der Vorlage eine leichte Trübung auf. Nach dem Anneutralisieren der Lösung wurde mit acetatischer R-Salzlösung gekuppelt, es trat Farbstoffbildung ein. Die Diazoniumlösung hatte also während des Falles nicht die nötige Zeit gehabt, um mit dem 2,1-naphtholsulfonsauren Natrium die Diazooxyverbindung zu bilden.

Bei der Fallhöhe 85 cm war ungefähr dasselbe Verhalten festzustellen. Erst beim Fallen der Tropfen in die Säure aus einer Höhe von 135 cm trat Pararotbildung ein. Dies besagt, daß die Diazooxyverbindung sich schon innerhalb der verschwindend kleinen Reaktionszeit der Falldauer gebildet hat. Bei 180 cm Fallhöhe wurde noch deutlicher die Entstehung des Diazooxykörpers während der Falldauer festgestellt.

Herstellung von Lösungen der violettroten Verbindung aus 2,1-Naphtholsulfonsäure und p-Nitrobenzoldiazoniumsalz[1])

Methode I

1 g des p-Nitrobenzoldiazonium-2,1-naphtholsulfonats wird in der Reibschale mit 100 ccm Wasser verrieben und die so hergestellte Aufschlämmung in 100 ccm einer 20prozent. NaOH-Lösung eingetragen. Es entsteht sofort eine violettrote Lösung.

Eigenschaften: Wasserlösliche, äußerst labile Verbindung. In wäßrig-alkalischer Lösung geht sie allmählich in die gelbe stabilere Stufe über. Auf Zusatz von Mineralsäure verschwindet die violettrote Färbung, und die Lösung wird gelb. Auf Zugabe von überschüssigem Alkali kommt die violette Färbung wieder zum Vorschein.

Methode II

Auch durch Eintragen der neutralen Lösung des Diazooxykörpers in 20 prozent. NaOH-Lösung entsteht die eben beschriebene violettrote Verbindung. Schließlich, wenn auch viel weniger gut, auch durch Eintragen einer salzsauren Lösung von p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid in eine ätzalkalische Lösung von 2,1-naphtholsulfonsaurem Na.

Überführung der violettroten in die leicht lösliche gelbe Verbindung

173 g (1 Mol) des p-Nitrobenzoldiazonium-2,1-naphtholsulfonats wurden in der Reibschale mit 300 ccm Wasser verrieben. Die so hergestellte Aufschlämmung wird in 300 ccm 30 prozent. NaOH-Lösung (2 Mol) unter beständigem Umrühren rasch ein-

[1]) Vgl. Bucherer, Ber. 42, 48 (1909).

getragen. Es entsteht die tiefviolettrote Verbindung, die sich beim Stehen innerhalb 20 Minuten vollständig in die gelbe Verbindung umlagert. Diese wird durch weitere Zugabe von 150 ccm 40 prozent. NaOH in Form von gelben Flocken ausgeschieden. Will man das Aussalzen mit konz. NaOH oder NaCl vermeiden, so läßt sich der Körper auch durch Eindampfen erhalten, nachdem man das überschüssige Alkali, gegen das der gelbe, lösliche Körper in der Hitze sehr empfindlich ist, durch Zugabe von NH_4Cl vollkommen beseitigt hat. Die Ausbeute an reiner Substanz beträgt durchschnittlich 40% der Theorie.

Die wäßrigen Lösungen der hellgelben, wasserlöslichen Substanz färben Wolle direkt mit leuchtend gelber Farbe. Aus Methylalkohol umkrystallisiert, fällt die Verbindung in gelben, krystallinischen Nadeln vom Schmp. 295—300° aus. Die Schmelzpunktbestimmung wurde mit der von Gerngross[1]) beschriebenen Apparatur ausgeführt.

0,1610 g Subst.: 13,6 ccm N (19°, 763 mm).

$C_{16}H_{10}O_6N_3SNa + H_2O$ (Mol.-Gew. 423) Ber. N 10,1 Gef. N 10,2.

Wird die Mutterlauge von der Herstellung der gelben Verbindung mit Salzsäure angesäuert und mit Wasserdampf behandelt, so erhält man eine in kaltem Wasser schwer lösliche Substanz von eigentümlich stechendem Geruch, die in rein weißen, krystallinischen Nadeln vom Schmp. 73° aus ihrer wäßrigen Lösung beim Erkalten ausfällt, mit Diazolösung aus p-Nitranilin kuppelt und vermutlich mit 1-Chlor-2-oxynaphthalin identisch ist. Ein bei der Wasserdampfdestillation zurückbleibendes, in NaOH mit intensiv kirschroter Farbe sich lösendes Harz, das nicht weiter untersucht wurde, steht vermutlich in naher Beziehung zu dem schwer löslichen Gelb.

Herstellung der schwer löslichen gelben Verbindung

20 g der gelben leicht löslichen Verbindung wurden in 200 ccm Wasser gelöst und mit 20 ccm konz. Salzsäure versetzt. Die gelbe Verbindung wurde durch die Säurezugabe ausgefällt, doch löste sie sich bei gelindem Erwärmen wieder auf. Nach der Umkochung während 6 Stunden unter Rückfluß-

[1]) O. Gerngross u. M. Dunkel, Ber. 57, 745 (1924).

kühlung fiel aus der abgekühlten Lösung eine blaßgelbe, krystallinische Substanz aus, während die Lösung selbst deutlichen Geruch nach Schwefeldioxyd aufwies. Der Schwefelnachweis in der reinen neuen Substanz war negativ.

Blaßgelbe, in Wasser schwer lösliche Verbindung vom Schmp. 310—315° (ermittelt mit der Apparatur von Gerngross). Löslich in Methylalkohol, Pyridin usw. Die alkalischen Lösungen sind bleibend intensiv kirschrot gefärbt und werden beim Wiederansäuern gelb, wobei die Verbindung in feiner Verteilung ausfällt.

Die Substanz wurde aus Methylalkohol–Wasser umkrystallisiert und bei 110° getrocknet.

0,1847 g Subst.: 20,4 ccm N (17°, 747 mm).

$C_{16}H_{11}O_3N_3 + 2H_2O$ (Mol.-Gew. 329) Ber. N 12,7 Gef. N 12,7.

Herstellung der Diazooxyverbindung aus dem p-Diphenyltetrazonium-2,1-naphtholsulfonat

60 g des obengenannten, reinen, säurefreien Sulfonats wurden in der Reibschale mit 220 ccm Wasser verrieben, worauf die so erhaltene Aufschlämmung in 300 ccm einer 30-prozent. Na_2CO_3-Lösung eingetragen wurde. Es entstand sofort eine gelbbraune Lösung, die spontan beim Stehen innerhalb einer Viertelstunde in einen dunkelbordeauxroten Farbstoff überging. Durch Tüpfeln mit konz. NaOH entsteht eine violettblaue Färbung, während die in Wasser leicht lösliche, unbeständige Verbindung sich durch Säureeinwirkung sofort in einen bordeauxroten Diazofarbstoff umlagert.

Herstellung der Diazooxyverbindung aus o,o′-Dimethoxy-p,p′-diphenyltetrazonium-2,1-naphtholsulfonat

70 g des ebengenannten, reinen, säurefreien Sulfonats wurden in der Reibschale mit 200 ccm Wasser aufgeschlämmt. Die Suspension wurde rasch unter Umrühren in eine 50 prozent. Sodalösung eingetragen. Nach dem Abfiltrieren scheidet die Lösung allmählich ein uneinheitliches, dunkelbraunes Produkt ab; durch Einwirkung von Säure liefert sie einen rotstichig blauen Farbstoff.

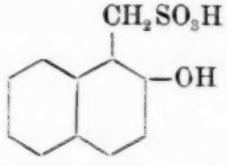
Herstellung der Diazooxyverbindung aus diazotiertem p-Nitranilin und α-Chlor-β-naphthol

20 g reines, krystallinisches α-Chlor-β-naphthol wurden in 300 ccm einer 5 prozent. Sodalösung gelöst. Zur gleichen Zeit wurde eine entsprechende Lösung von p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid in 300 ccm einer 4 prozent. Natriumbicarbonatlösung frisch hergestellt, filtriert und mit der eben beschriebenen Sodalösung des 1-Chlor-2-oxynaphthalins zur Reaktion gebracht. Es bildete sich eine orangebraune Lösung, die durch Einwirkung von konz. NaOH violettrot wurde und sich durch Eintragen in Säure in Pararot umlagerte.

Herstellung der Diazooxyverbindung aus diazotiertem p-Nitranilin und β-Dinaphtholmethan

10 g des nach Abel[1]) hergestellten, bei 180—188° schmelzenden β-Dinaphtholmethans wurden in 200 ccm einer 4 proz. Natriumbicarbonatlösung aufgeschlämmt und mit einer bicarbonatischen Lösung aus p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid zur Reaktion gebracht. Es bildete sich eine schmutzig orange Lösung, die sich beim Stehen innerhalb 30 Minuten in Pararot umlagerte. Konz. NaOH erzeugte eine charakteristische violettrote Färbung, durch Eintragen in Mineralsäure lagerte sich die Verbindung unter Auftreten eines eigentümlich stechenden Geruches in Pararot um.

Der Versuch, die aus Formaldehydbisulfit und β-Naphthol erhältliche Verbindung:



mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid in schwach alkalischen Medien zur Diazooxyverbindung zu vereinigen, schlugen fehl.

Außer den besprochenen Umsetzungen wurden noch einige weitere Reaktionen mit anderen α-Derivaten des β-Naphthols, so z. B. mit dem nach Henriques[2]) hergestellten β-Dinaphtholsulfid, der 2,1-Naphtholcarbonsäure und einigen anderen Deri-

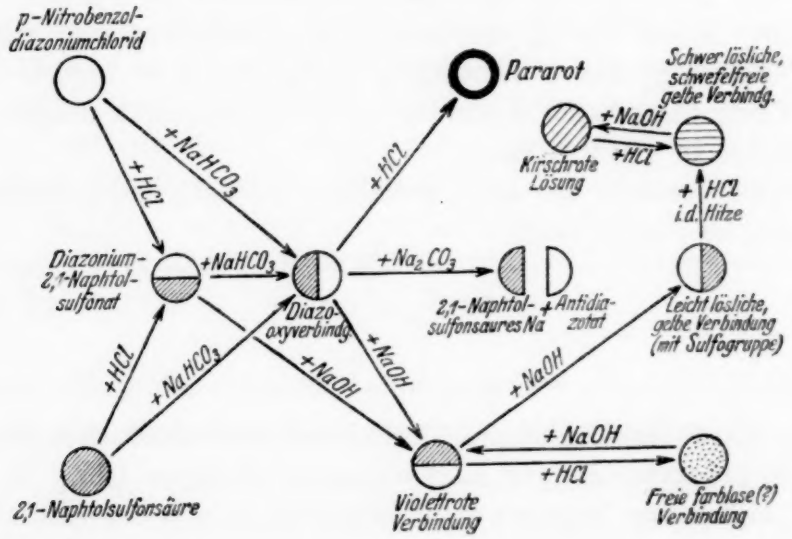
[1]) Ber. **25**, 3478 (1892).
[2]) Ber. **27**, 2996 (1894).

vaten der β-Oxynaphthoësäure ausgeführt, deren anscheinend positive Ergebnisse jedoch noch einer eingehenden Nachprüfung bedürfen.

Anhang

Als die vorliegende Untersuchung, Anfang März 1925, abgeschlossen vorlag, erschien in „The Chemical Age" vom 28. III. 25, Nr. 302, Bd. XII, S. 308, eine kurze Mitteilung über einen Vortrag von M. F. Rowe, in der „Society of Dyers and Colourists, Section Manchester", der zu entnehmen ist, daß auch in England die Bucherersche Diazooxyverbindung aus der 2,1-Säure und diazot. p-Nitranilin, insbesondere aber auch das aus ihr erhältliche lösliche Gelb (s. S. 53), zum Gegenstand einer eingehenden Untersuchung gemacht worden ist.

Das beifolgende Schema gewährt einen Überblick über die in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen Umsetzungen zwischen der 2,1-Naphtholsulfonsäure und dem p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid und über das Verhalten der aus diesen Komponenten entstehenden Zwischenprodukte.



Mitteilung aus dem Organisch-chemischen Laboratorium der II. Moskauer Universität

Über die Oxydation von Sulfiden mittels Benzoylhydroperoxyd

III. Mitteilung

Von **L. N. Lewin**

(Eingegangen am 15. April 1930)

Oxydation von α,α'- und β,β'-halogensubstituierter Sulfide, von β,β'-Dioxydiäthylsulfid sowie ungesättigter Sulfide

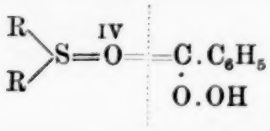
In vorhergehender Mitteilung[1]) war an Hand bereits bekannter Verbindungen gezeigt worden, daß die Herstellung von Sulfoxyden und Sulfonen durch Oxydation entsprechender Sulfide mit Benzoylhydroperoxyd glatt und mit guter Ausbeute erfolgt. Quantitative Untersuchungen des Oxydationsverlaufes an einer ganzen Reihe von Sulfiden zeigten, daß in einigen Fällen quantitativ auf ein Sulfidmolekül ein Molekül Sauerstoff abgegeben wird, in den allermeisten Fällen aber dieses Verhältnis nahe erreicht wird.

Ein ähnliches Verhalten zeigen die Sulfoxyde, mit dem Unterschied, daß auf ein Sulfoxydmolekül ein halbes Molekül Sauerstoff aufgenommen wird. Die Leichtigkeit, mit der sich Sulfide bzw. Sulfoxyde bei Zimmertemperatur oxydieren, und der exothermische Verlauf der Reaktion läßt die Annahme zu, daß in diesen Fällen intermediär Anlagerung von Benzoylhydroperoxyd an das Schwefelatom bzw. die OS-Gruppe unter Bildung von Oxoniumverbindungen erfolgt, die jedoch sehr unbeständig sind und gleich in Sulfoxyd bzw. Sulfon und Benzoesäure zerfallen, was durch die folgenden Formelbilder dargestellt werden kann.

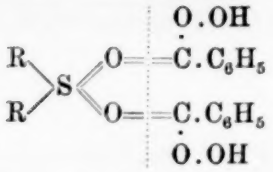
---

[1]) Dies. Journ. [2] **119**, 211 (1928).

I. Sulfoxydbildung



II. Sulfonbildung



Ein solches spezifisches Verhalten des Benzoylhydroperoxyds müßte die Bildung von Sulfoxyden und Sulfonen dort ermöglichen, wo Versuche mit den üblichen Oxydationsmitteln fehlschlugen. So gelang es Mann und Pope[1]) nicht, das α,α'-Dichlormethylsulfon, noch das α,α'-Dichloräthylsulfoxyd bzw. Sulfon darzustellen.

Steinkopf[2]), der das β,β'-Dibromäthylsulfid synthetisierte, macht keine Angaben über seine Oxydationsprodukte, noch sind solche in der Literatur beschrieben worden. Die üblichen Oxydationsmittel spalten die beweglichen, am Ende der Kohlenstoffkette befindlichen Bromatome leicht ab; versucht man beispielshalber das Sulfoxyd in entsprechender Weise wie beim β,β'-Dichloräthylsulfid mit Hilfe von Salpetersäure zu erhalten, so resultiert ein Öl, das kein Halogen mehr enthält. In allen diesen Fällen gelang es, mit Benzoylhydroperoxyd glatt die entsprechenden Körper zu erhalten. Das von Bougault und Robin[3]) auf anderem Wege erhaltene β,β'-Dioxydiäthylsulfoxyd wurde ebenfalls dargestellt und außerdem das β,β'-Dioxydiäthylsulfon.

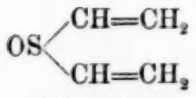
Von besonderem Interesse war es, Sulfide, die im Molekül Äthylenbindungen enthalten, zu oxydieren. Zu diesem Zwecke wurden die einfachsten Vertreter dieser Klasse, das Vinyl- und Allylsulfid, gewählt. Wie die Werte quantitativer Untersuchungen zeigen (siehe Tabelle), verbraucht ein solches Sulfidmolekül annähernd quantitativ ein Molekül Sauerstoff, worauf die Reaktion praktisch zum Stillstand kommt. Da dieses Verhalten unabhängig von der Konzentration der Benzoylhydroperoxydlösungen und von Versuchsbedingungen immer festgestellt wurde, so mußte sich zum Schluß durchwegs ein und derselbe Körper gebildet haben, da andererseits die Sauerstoff-

[1]) Journ. Chem. Soc. **123**, 1172—1178 (1923).
[2]) Ber. **53**, 1007 (1920).
[3]) Compt. rend. **171**, 353 (1920).

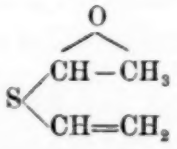
zahlen bedeutend variieren müßten. Es waren folgende Kombinationen möglich:

I. Vinylsulfid

A. Oxydationszwischenstufe:

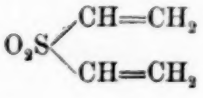
1. 

Divinylsulfoxyd

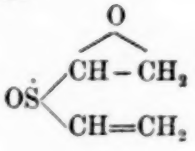
2. 

Äthylenoxydvinylsulfid

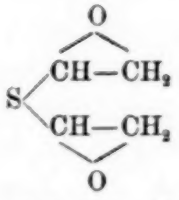
B. Oxydationsendstufe:

3. 

Divinylsulfon

4. 

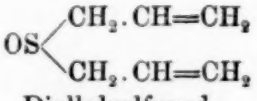
Äthylenoxydvinylsulfoxyd

5. 

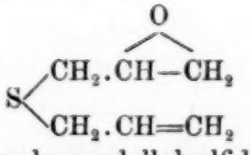
Diäthylenoxydsulfid

II. Allylsulfid

A. Oxydationszwischenstufe:

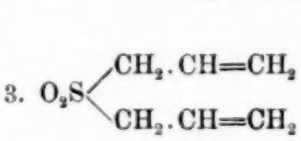
1. 

Diallylsulfoxyd

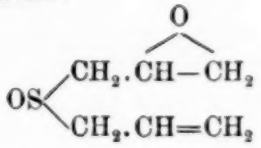
2. 

Propylenoxydallylsulfid

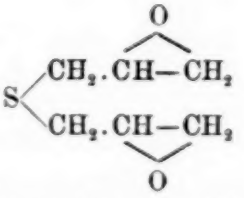
B. Oxydationsendstufe:

3. 

Diallylsulfon

4. 

Propylenoxydallylsulfoxyd

5. 

Dipropylenoxydsulfid

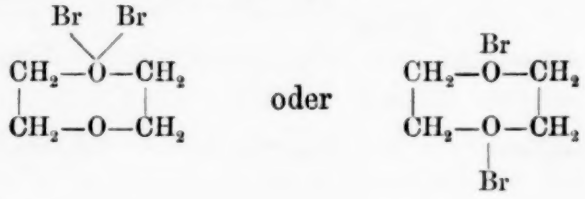
Die Produkte der Oxydationszwischenstufe wurden erhalten, indem ein Sulfidmolekül mit der einem halben Molekül Sauerstoff entsprechenden Menge Benzoylhydroperoxyd oxydiert wurde.

Um zu entscheiden, welche der isomeren Verbindungen vorlag, wurde wie folgt verfahren: Einmal konnte die für Äthylenoxyde charakteristische Reaktion, Ausscheidung von

Magnesiumhydroxyd aus konz. Magnesiumchloridlösungen[1]) (desgleichen Ausscheidung von Eisenoxydhydrat aus Eisenchlorid, oder von basisch schwefelsaurem Kupfer aus Kupfervitriollösung), die nach folgender Gleichung verläuft:

$$MgCl_2 + 2H_2O + 2\begin{matrix}R.CH_2\\ \vdots\\ R.CH_2\end{matrix}\!\!>\!O = Mg(OH)_2 + 2\begin{matrix}R.CH_2Cl\\ \vdots\\ R.CH_2OH\end{matrix}$$

in keinem der Fälle beobachtet werden. Unter Zuhilfenahme der von Strecker und Spitaler[2]) bestimmten Inkremente für Schwefel und die Gruppen —OS— und —O_2S— wurden die Molekularrefraktionen berechnet. Wie im experimentellen Teil ersichtlich ist, sprechen die gefundenen Werte in der Oxydationszwischenstufe für die Sulfoxydbildung. In der Oxydationsendstufe sprechen die gefundenen Werte sowohl für Fall 3 wie Fall 4, da deren theoretische Werte einander sehr nahe sind. Um hier Klarheit zu schaffen, wurde an die entsprechenden Körper Brom angelagert; die in befriedigender Ausbeute erhaltenen Produkte zeigten auf Grund der Analysenergebnisse, daß ein Molekül Substanz zwei Moleküle Brom aufgenommen hatte, und somit $\alpha,\alpha',\beta,\beta'$-Tetrabromdiäthylsulfon und $\beta,\beta',\gamma,\gamma'$-Tetrabromdipropylsulfon gebildet worden war. Somit ist der Beweis erbracht, daß die ursprünglichen Substanzen Sulfoxyde bzw. Sulfone darstellen. Wären Alkylenoxyde gebildet worden, so müßte die Reaktion mit Brom zu anderen Produkten führen. Es sei nur darauf hingewiesen, daß der einfachste Vertreter der Oxydoklasse, das Äthylenoxyd, nach Wurtz[3]) bei der Einwirkung von Brom sich in das Diäthylenoxyddibromid umwandelt, dem Faworski[4]) die Struktur



zuschreibt.

[1]) Wurtz, Compt. rend. **50**, 1195 (1866); Ann. Chem. **116**, 249 (1860); Eltekow, Russ. **14**, 394 (1882); Przibytek, Ber. **18**, 1352 (1885); Bigot, Ann. chim. phys. [6] **22**, 447 (1891); Meiser, Ber. **32**, 2052 (1899).

[2]) Ber. **59**, 1754 (1926).

[3]) Ann. chim. phys. [3] **69**, 323.

[4]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **38**, 741 (1906).

Das Verhalten von Sulfiden mit Äthylenbindungen dem Benzoylhydroperoxyd gegenüber, soll an einer Reihe von Sulfiden näher studiert werden.

Bemerkenswert ist die Beständigkeit der erhaltenen Produkte, die mit dem Übergang des zweiwertigen Schwefelatoms in das vier- und sechswertige im Zusammenhang steht. So konnte am Vinylsulfoxyd und Vinylsulfon auch nach einem Jahr keine wesentliche Veränderung beobachtet werden, während das Sulfid bekanntlich nach 48 Stunden gänzlich polymerisiert ist.[1])

Die Trennung von Benzoesäure, die als Zerfallsprodukt des Benzoylhydroperoxyds auftritt, mittels trockenem, gekühltem Ammoniak bei -15^0 hat sich als ein allgemein brauchbarer Weg erwiesen, nur muß man Sorge tragen, daß das Einleiten nicht zu lange andauert und die Lösung kein Benzoylhydroperoxyd enthält, andernfalls Komplikationen auftreten.

Experimenteller Teil

1. Benzoylhydroperoxyd

Da die Herstellung des Produktes in der Literatur nicht ausführlich beschrieben ist, und deswegen anfänglich auf Schwierigkeiten stieß, sei das während der Versuche ausgearbeitete Verfahren hier angegeben. Hauptbedingung für eine gute Ausbeute ist einerseits eine genügende Herabsetzung der Konzentrationen der reagierenden Stoffe, andererseits muß das für die Extraktion des Benzoylhydroperoxyds bestimmte Lösungsmittel von vornherein zur wäßrigen Lösung des Na-Salzes zugegeben werden, damit bei der Ausscheidung mit Schwefelsäure das Benzoylhydroperoxyd gleich ins Lösungsmittel übergeht, da es sich im freien Zustande rasch zersetzt. Man verfährt folgendermaßen: 90 g umkrystallisierten Benzoylperoxyd werden in 1200 ccm reinem Äther suspendiert, auf -5^0 abgekühlt und dazu ebenso gekühlte Lösung von 6,7 g Natrium in 135 ccm Alkohol unter gutem Schütteln in größeren Portionen zugegeben. Das ausgeschiedene Na-Salz wird mit

[1]) Vgl. Bales u. Nichelson, Journ. Chem. Soc. 121, 2137 (1922).

800 ccm auf 0° abgekühltem, destilliertem Wasser aufgenommen, im Scheidetrichter abgeteilt, zweimal mit je 250 ccm Äther der noch vorhandenen Benzoesäureäthylester extrahiert, wobei nach dem zweitenmal sein Geruch verschwunden ist, zu der wäßrigen Lösung 400 ccm Äther hinzugefügt und auf −10° abgekühlt. Daraufhin fügt man unter starkem Schütteln tropfenweise ebenso tiefgekühlte, 20 prozent. Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaktion hinzu. Man trennt im Scheidetrichter ab und trocknet die Ätherlösung mit geglühtem, reinem Natriumsulfat. Ausbeute 75—80% der Theorie. Im Dunkeln und unter 0° aufbewahrt, halten sich die Lösungen wochenlang, ohne sich wesentlich zu verändern.

2. α,α′-Dichlordimethylsulfon

3 g α,α′-Dichlordimethylsulfid, nach Bloch[1]) dargestellt, in 30 ccm $CHCl_3$ gelöst, dazu auf einmal 120 ccm Benzoylhydroperoxydlösung in $CHCl_3$ (0,96 g akt. Sauerstoff) zugefügt. Beide Lösungen waren auf −2° abgekühlt worden. Nach 20 Stunden das Lösungsmittel im Vakuum verdunstet, die trockene feste Masse in 150 ccm $CHCl_3$ gelöst, auf −15° abgekühlt und während 3 Minuten ein trockener Ammoniakstrom eingeleitet. Das ausgefallene Ammoniumbenzoat abfiltriert und das $CHCl_3$ von neuem im Vakuum verdunstet. Die zurückgebliebene feste Masse aus heißem CCl_4 umkrystallisiert. Weiße Nadeln. Schmp. 70,5—72° (korr.). Löslich in Alkohol und Äther. Von Laugen und heißem Wasser leicht hydrolysiert.

0,1123 g Subst.: 0,1630 g $BaSO_4$ (nach Liebig im Silbertiegel mit KOH + KNO_3 geschmolzen).

$C_2H_4O_2Cl_2S$ Ber. S 19,67 Gef. S 19,48

3. α,α′-Dichlordiäthylsulfoxyd

5 g Sulfid nach Bales und Nicholson (a. a. O.) dargestellt, in 120 ccm $CHCl_3$ gelöst, auf −10° abgekühlt, dazu ebenfalls auf −10° abgekühlte Benzoylhydroperoxydlösung hinzugefügt. Genommen 138 ccm Lösung (0,524 g akt. Sauerstoff), was der theoretisch nötigen Menge entspricht. Wenn

[1]) Ber. **55**, 53 (1922).

eine Probe der Lösung kein Jod mehr ausscheidet, wird, wie angegeben, während 4 Minuten Ammoniak eingeleitet. In einer filtrierten Probe vergewissert man sich, ob alle Benzoesäure ausgefällt worden ist. Das Filtrat wird bis auf 10 ccm im Vakuum eingeengt und der Rückstand destilliert. Es geht über bei 68—70° und 1—2 mm Druck ein beinahe farbloses Öl, mit schwachem, an Sulfid erinnernden Geruch. Löslich in Alkohol, Äther. Laugen hydrolysieren.

$D\frac{16°}{4°} = 1{,}3142$, $D\frac{20°}{4°} = 1{,}3106$; $n\frac{20°}{D} = 1{,}5089$.

$OS\langle^{CHClCH_3}_{CHClCH_3}$ Ber. M.-R. 39,01 Gef. M.-R. 39,85.

0,1587 g Subst.: 0,2583 g AgCl (nach Carius).

$C_4H_8OCl_2S$ Ber. Cl 40,51 Gef. Cl 40,24.

4. α,α'-Dichlordiäthylsulfon

2,5 g Sulfid in 70 ccm $CHCl_3$ gelöst, dazu 150 ccm Benzoylhydroperoxydlösung (0,67 g akt. Sauerstoff) hinzugefügt. Beide Lösungen vor dem Vermischen auf −2° abgekühlt. Nach 20 Stunden das Lösungsmittel im Vakuum verjagt, den schwach feuchten Rückstand auf dem Tonteller abgepreßt, in 120 ccm $CHCl_3$ gelöst und auf üblichem Wege die Benzoesäure mit Ammoniak entfernt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bleiben schneeweiße, geruchlose Krystalle, die nach scharfem Trocknen im Vakuum den Schmp. 78—80° zeigen. Von Laugen hydrolysiert, in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich.

0,1174 g Subst.: 0,1766 g AgCl (nach Liebig).

$C_4H_8O_2Cl_2S$ Ber. Cl 37,12 Gef. Cl 37,19.

5. β,β'-Dibromdiäthylsulfoxyd

5 g β,β'-Dibromdiäthylsulfid nach Steinkopf (a. a. O.) dargestellt, in 90 ccm $CHCl_3$ gelöst, auf −15° gekühlt, dazu ebenfalls abgekühlte 182,4 ccm Benzoylhydroperoxydlösung (0,324 g akt. Sauerstoff) zugegeben. Beim Verdunsten des Lösungsmittels scheidet sich das schwer lösliche Sulfoxyd aus. Aus siedendem $CHCl_3$ umkrystallisiert, erhält man glänzende, farblose Schuppen. Schmp. 100—101,4° (korr.) unter geringer Zersetzung. Schwer löslich in Äther, Tetrachlorkohlenstoff, leichter in Alkohol. Das umkrystallisierte Präparat färbte sich nach einem Jahr beim

Stehen im Dunkeln und gut verschlossen aufbewahrt schwach gelb, und zeigte einen niedrigeren Schmp. 90—95° an.

0,2675 g Subst.: 0,3819 g AgBr (Carius).

$C_4H_8OBr_2S$ Ber. Br 60,56 Gef. Br 60,76.

6. β,β'-Dibromdiäthylsulfon

5 g Sulfid in 50 ccm $CHCl_3$ gelöst, dazu unter Eis–Kochsalzkühlung 145 ccm Benzoylhydroperoxydlösung in $CHCl_3$ (0,87 g akt. Sauerstoff) zugefügt. Nach 10 Stunden das Lösungsmittel bis zur Trockne verjagt, die Benzoesäure mit Äther herausgelöst. Der Rückstand aus siedendem Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert. Glänzende Plättchen vom Schmp. 111 bis 112,5° (korr.). Das Produkt ist beständig und verändert sich im Gegensatz zum Sulfoxyd weder beim Schmelzen, noch beim Stehen. Von Laugen, besonders in der Wärme, leicht hydrolysiert. In Äther und Tetrachlorkohlenstoff schwer löslich.

0,1024 g Subst.: 0,1377 g AgBr.

$C_4H_8O_2Br_2S$ Ber. Br 57,10 Gef. Br 57,23.

7. β,β'-Dioxydiäthylsulfoxyd

5,3 g Thiodiglykol, das im Vakuum getrocknet und mit aktiver Kohle entfärbt worden war, in 90 ccm Äthylalkohol + 50 ccm Chloroform gelöst, auf −15° abgekühlt und dazu ebenfalls abgekühlte 100 ccm Benzoylhydroperoxydlösung (in $CHCl_3$) (8,688 g akt. Sauerstoff) zugefügt. Ein Teil des gebildeten Sulfoxyds scheidet sich bald aus. Nach negativer Reaktion auf Jod, das Lösungsmittel im Vakuum verjagt, aus dem Rückstand die Benzoesäure mit Äther herausgelöst, das Sulfoxyd aus einer siedenden Mischung von 10% C_2H_5OH und 90% $CHCl_3$ umkrystallisiert. Schmp. 111—112°. Bougault (a. a. O.) gibt für sein Präparat den Schmelzpunkt von 112° an. Das Produkt ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in den übrigen Lösungsmitteln.

0,1262 g Subst.: 0,2120 g $BaSO_4$ (nach Liebig).

$C_4H_{10}O_3S$ Ber. S 23,21 Gef. S 23,14.

Mit Phosphortrichlorid, Phosphortribromid und Bromwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,38) heftige Reaktion, wobei jedes-

mal der charakteristische Senfgasgeruch auftritt. Fügt man zu β,β'-Dioxydiäthylsulfoxyd die theoretische Menge an Phosphortribromid oder Bromwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,38) hinzu, erwärmt leicht, nachdem die erste heftige Reaktion vorüber ist, und verdünnt mit Wasser, so fällt ein krystallinischer Körper aus vom Schmp. 30—33°. Eine Mischprobe mit β,β'-Dibromdiäthylsulfid schmilzt ebenso. Es hat also neben der Substitution der Hydroxylgruppen eine gleichzeitige Reduktion des Sulfoxyds unter Bildung von β,β'-Dibromdiäthylsulfid stattgefunden.

Da zur Lösung des β,β'-Dioxydiäthylsulfids Äthylalkohol benutzt wurde, war es vorher notwendig, seine Oxydierbarkeit gegenüber Benzoylhydroperoxyd quantitativ zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wurden je 10 ccm Benzoylhydroperoxydlösung mit je 3 ccm Alkohol versetzt und nach 21 Stunden die Stärke sowohl dieser Lösung wie einer Kontrollprobe mit n/10 $Na_2S_2O_3$ bestimmt. Die Werte sind unten zusammengestellt und bedeuten Mittelwerte aus je drei Bestimmungen.

Benzoylhydroperoxydlösung	verbraucht ccm n/10-Na_2S_2O-Lösung	Dauer
10 ccm ohne Alkohol	22,10 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$	21 Stunden
10 ccm mit Alkohol	21,80 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$	21 Stunden

Man ersieht, daß der Äthylalkohol sich praktisch nicht oxydiert.

8. $\beta\beta'$-Dioxydiäthylsulfon

3,7 g $\beta\beta'$-Dioxydiäthylsulfid in 100 ccm Alkohol + 80 ccm Chloroform gelöst, dazu bei −2° 200 ccm Benzoylhydroperoxydlösung (1,2 g akt. Sauerstoff) zugefügt. Nach 20 Stunden das Lösungsmittel verjagt, zum Rückstand so viel Äther hinzugefügt bis sich alles löst. Kühlt man die Ätherlösung auf −15° ab, dann fällt ein bedeutender Teil des Sulfons in Form von weißen Nadeln aus. Der gelöste Teil des Sulfons wird auf üblichem Wege mittels Ammoniak von der Benzoesäure getrennt.

Nach Umkrystallisation hat das Produkt den Schmp. 57 bis 58°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol. Schwer in Chloro-

form, Tetrachlorkohlenstoff. Reagiert mit PCl_3, PBr_3 und HBr (1,38) in der Kälte nicht, beim Erhitzen nur schwer.

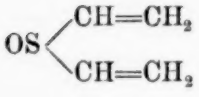
0,2152 g Subst.: 0,3309 g $BaSO_4$ (nach Liebig).

$C_4H_{10}O_4S$ Ber. S 20,81 Gef. S 21,12

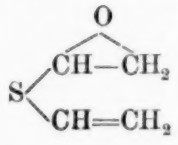
9. Divinylsulfoxyd

8,5 g Divinylsulfid nach Bales, Nichelson (a. a. O.) bereitet, vom Sdp. 83–87° in 150 ccm Äther gelöst, auf −10° abgekühlt, dazu 350 ccm einer ätherischen Lösung von Benzoylhydroperoxyd (1,596 g akt. Sauerstoff) zugefügt. Nach negativer Reaktion auf Jod, 4 Minuten lang bei −15° Ammoniak eingeleitet. Vom Ammoniumbenzoat abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum verjagt. Es hinterbleibt ein gelbliches Öl, das schwach nach Sulfid riecht. Nach Vakuumdestillation ist es farblos, färbt sich aber beim Aufbewahren ganz schwach gelb. Sdp. 81°/16 mm; 70°/13 mm; 67—68°/5—6 mm; 58 bis 59°/3,5 mm. Löst sich in Wasser.

$D\frac{17°}{4°} = 1{,}0867$, $D\frac{20°}{4°} = 1{,}084$; $n\frac{20°}{D} = 1{,}5100$.



Ber. M.-R. 28,33 Gef. M.-R. 28,16



Ber. M.-R. 27,43

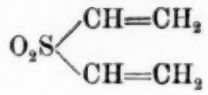
0,2115 g Subst.: 0,4772 g $BaSO_4$ (nach Carius).

C_4H_6OS Ber. S 31,40 Gef. S 30,99

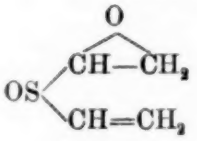
10. Divinylsulfon

9,4 g Sulfid, Sdp. 83—88° in 60 ccm $CHCl_3$ gelöst, dazu 340 ccm Benzoylhydroperoxydlösung (3,2 g akt. Sauerstoff) zugefügt. Nach negativer Reaktion auf Jod 6—7 Minuten lang stark gekühltes Ammoniak eingeleitet. Nach Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt ein gelbes Öl, von scharfem, eigentümlichem Geruch. Nach Vakuumdestillation ist das Produkt farblos, beim Stehen wird es schwach gelb. Sdp. 102°/8 mm. In Wasser schwer löslich.

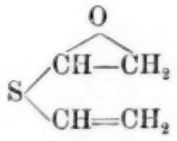
$D_{4^\circ}^{17^\circ} = 1{,}1821$, $D_{4^\circ}^{20^\circ} = 1{,}1794$, $n_D^{20^\circ} = 1{,}4799$



Ber. M.-R. 28,34 Gef. M.-R. 28,44



Ber. M.-R. 28,24



Ber. M.-R. 27,34

0,1029 g Subst.: 0,2026 g $BaSO_4$ (nach Carius).

$C_4H_6O_2S$ Ber. S 27,15 Gef. S 27,04

Vor dem Siedepunkt sublimieren in geringer Menge weiße Krystalle und setzen sich am Thermometer und im Kühlrohr ab. Qualitative Reaktionen zeigen, daß Benzoesäure nicht vorliegt. Da nicht genügend Substanz vorhanden war, mußte von einer näheren Untersuchung abgesehen werden.

11. α,α'-β,β'-Tetrabromdiäthylsulfon

2,4 g Divinylsulfon in 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst, dazu tropfenweise 6,5 g Brom in 15 ccm CCl_4 tropfenweise zugefügt und die Lösung 15 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bleibt ein gelbgefärbtes Öl zurück, das beim Stehen Krystalle in Form von kleinen Nadeln ausscheidet. Auf dem Tonteller abgepreßt, aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 130°. In Äther, CCl_4 löslich.

0,1005 g Subst.: 0,1709 g AgBr, 0,0583 g $BaSO_4$ (nach Carius).

$C_4H_6O_2Br_4$	Ber.	Br 73,02	S 7,67
	Gef.	„ 72,36	„ 7,96

12. Diallylsulfoxyd

Das Sulfid wurde durch Einwirkung von K_2S auf Allylchlorid in alkoholischer Lösung dargestellt und hatte nach zweimaliger Destillation Sdp. 137°/750 mm und 36°/16 mm. 6,6 g Sulfid in 50 ccm $CHCl_3$ gelöst, auf −10° abgekühlt, dazu ebenso tief gekühlte 137,4 ccm Benzoylhydroperoxydlösung (0,944 g akt. Sauerstoff) zugefügt. Wie bereits angegeben, die Benzoesäure mittels Ammoniak entfernt. Nach Verdunsten des Lösungsmittels bleibt ein gelbes Öl zurück, das im Vakuum

Tabelle I

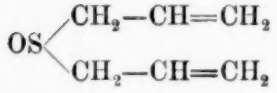
Quantitative Untersuchung der Oxydierbarkeit von Sulfiden und Sulfoxyden mittels Benzoylhydroperoxyd

Nr.	Substanz	Abgewogene Menge in g	Zugefügte Menge Benzoylhydroperoxydlösung in ccm	Zugefügt Sauerstoff in g	Verbraucht Sauerstoff in g	Dauer der Oxydation	Eingestelltes Verhältnis von Sulfid bzw. Sulfoxyd zu Sauerstoff in Mol.
1	$S<^{CHClCH_2}_{CHClCH_3}$	0,0554	10	0,018032	0,007367	1 Stde. 30 Min.	1 : 0,673
2	$S<^{CHClCH_3}_{CHClCH_3}$	0,0506	10	0,017737	0,009385	18 Stdn. 30 „	1 : 0,921
3	$S<^{CHClCH_3}_{CHClCH_3}$	0,0589	10	0,022237	0,011486	29 „	1 : 0,966
4	$OS<^{CHClCH_3}_{CHClCH_3}$	0,0692	10	0,017737	0,0059803	18 „	1 : 0,472
5	$S<^{CH_2CH_2Br}_{CH_2CH_2Br}$	0,0900	10	0,020327	0,01166	2 „	1 : 1,027
6	$S<^{CH_2CH_2Br}_{CH_2CH_2Br}$	0,0948	10	0,020232	0,012358	17 „	1 : 1,033
7	$S<^{CH_2CH_2Br}_{CH_2CH_2Br}$	0,0936	10	0,020327	0,012297	18 „	1 : 1,041
8	$OS<^{CH_2CH_2Br}_{CH_2CH_2Br}$	0,0866	10	0,019146	0,005528	2 „ 40 Min.	1 : 0,526
9	$OS<^{CH_2CH_2Br}_{CH_2CH_2Br}$	0,0772	10	0,018335	0,004635	1 Stde. 10 „	1 : 0,495
10	$OS<^{CH_2CH_2Br}_{CH_3CH_2Br}$	0,0613	10	0,018135	0,0042742	19 Stdn.	1 : 0,531
11	$S<^{CH_2CH_2OH}_{CH_2CH_2OH}$	0,0596	10	0,02060	0,01504	1 Stde.	1 : 0,969

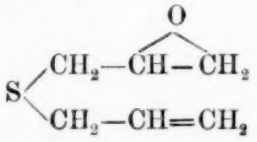
11	$S<^{CH_2CH_2OH}_{CH_2CH_2OH}$	0,0596	10	0,02060	0,01504	1 Stde.	1 : 0,969
12	$S<^{CH_2CH_2OH}_{CH_2CH_2OH}$	0,0652	20	0,039728	0,016808	18 Stdn.	1 : 0,989
13	$S<^{CH=CH_2}_{CH=CH_2}$	0,0595	25	0,044612	0,022405	45 Min.	1 : 0,999
14	$S<^{CH=CH_2}_{CH=CH_2}$	0,0726	50	0,089224	0,02726	2 Stdn. 30 Min.	1 : 1,009
15	$S<^{CH=CH_2}_{CH=CH_2}$	0,0532	25	0,041045	0,01948	42 Stdn.	1 : 0,985
16	$OS<^{CH=CH_2}_{CH=CH_2}$	0,0620	10	0,024934	0,009929	3 „ 30 Min.	1 : 0,511
17	$OS<^{CH=CH_2}_{CH=CH_2}$	0,0867	10	0,024934	0,013992	18 „	1 : 0,515
18	$S<^{CH_2\cdot CH=CH_2}_{CH_2\cdot CH=CH_2}$	0,0485	20	0,026892	0,013021	17 „	1 : 0,957
19	$S<^{CH_2\cdot CH=CH_2}_{CH_2\cdot CH=CH_2}$	0,0508	20	0,026892	0,013733	17 „	1 : 0,964
20	$S<^{CH_2\cdot CH=CH_2}_{CH_2\cdot CH=CH_2}$	0,0592	20	0,024528	0,016772	41 „	1 : 1,01
21	$S<^{CH_2\cdot CH=CH_2}_{CH_2\cdot CH=CH_2}$	0,0509	20	0,07987	0,015035	54 „	1 : 1,053
22	$OS<^{CH_2\cdot CH=CH_2}_{CH_2\cdot CH=CH_2}$	0,0878	10	0,024934	0,011469	3 Stdn. 30 Min.	1 : 0,531
23	$OS<^{CH_2\cdot CH=CH_2}_{CH_2\cdot CH=CH_2}$	0,0897	10	0,024934	0,012852	18 Stdn.	1 : 0,582

destilliert wird. Sdp. 107—109°/7—8 mm und 89—90°/2,6 mm. Löslich in Wasser und in den üblichen Lösungsmitteln. Die farblose Substanz färbt sich beim Stehen schwach grünlich.

$D_{4^\circ}^{22^\circ} = 1{,}0243$, $D_{4^\circ}^{20^\circ} = 1{,}0261$: $n_D^{20^\circ} = 1{,}5115$



Ber. M.-R. 37,57 Gef. M.-R. 38,02



Ber. M.-R. 36,67

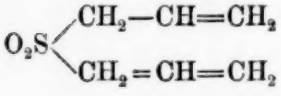
0,2903 g Subst.: 0,5143 g $BaSO_4$ (nach Carius).

$C_6H_{10}OS$ Ber. S 24,64 Gef. S 24,33

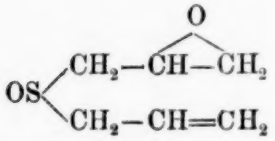
13. Diallylsulfon

8 g Sulfid in 100 ccm Äther auf 0° abgekühlt, dazu 400 ccm einer ätherischen Lösung von Benzoylhydroperoxyd (3,2 g akt. Sauerstoff) zugefügt. Beim Vermischen begann der Äther zu sieden. Nach 20 Stunden das Lösungsmittel beinahe ganz entfernt, mehrere Stunden dem Tageslicht ausgesetzt, wodurch die Zersetzung des überschüssigen Benzoylhydroperoxyds bewirkt wurde. In 200 ccm Äther gelöst und bei −15° 10 Minuten lang Ammoniak eingeleitet. Nach Abfiltrieren des Ammoniumbenzoates und Verdunsten des Lösungsmittels bleibt ein gelbliches Öl zurück. Im Vakuum destilliert, Sdp. 109°/3 mm und 114°/5 mm. Farbloses Öl, beim Stehen färbt es sich schwach gelb. Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform.

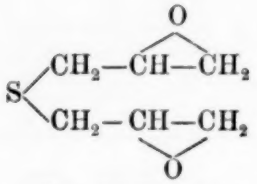
$D_{4^\circ}^{18^\circ} = 1{,}1233$, $D_{4^\circ}^{20^\circ} = 1{,}1215$; $n_D^{20^\circ} = 1{,}4893$



Ber. M.-R. 37,58 Gef. M.-R. 37,63



Ber. M.-R. 37,48



Ber. M.-R. 36,58

0,2978 g Subst.: 0,4645 g $BaSO_4$.

$C_6H_{10}O_2S$ Ber. S 21,96 Gef. S 21,43

Ebenso wie bei Divinylsulfon sublimieren vor dem Siedepunkt der Substanz im Vakuum weiße Krystalle. Sie haben folgende Eigenschaften: Auf dem Uhrglas der Sonne ausgesetzt (Temp. 35°), sublimieren sie nach kurzer Zeit weg. Zwischen Filtrierpapier über Nacht gelassen, sind sie ebenfalls weggesublimiert. Krystalle beginnen bei 100° zu erweichen, bei 135° ist die Hauptmasse noch nicht geschmolzen. Da die Substanz nur in geringer Menge vorhanden war, mußte von einer weiteren Untersuchung abgesehen werden.

14. β,β'-γ,γ'-Tetrabromdipropylsulfon

2 g Diallylsulfon in 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst, dazu tropfenweise eine Lösung von 4,4 g Br in 15 ccm CCl_4 zugefügt; geringe Erwärmung beobachtet. Die Entfärbung der Bromlösung erfolgt anfänglich sehr rasch, die Ausscheidung des Bromides setzt beinahe augenblicklich ein. Nach etwa 20 Minuten ist das Lösungsmittel voll von Krystallen, die aus siedendem Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 98—100° zeigen. Farblose Nadeln.

0,1195 g Subst.: 0,1935 g AgBr (nach Carius).

$C_6H_{10}O_2Br_4S$ Ber. Br 68,63 Gef. 68,91

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. S. S. Nametkin für das Interesse, das er der Arbeit entgegenbrachte, auch an dieser Stelle meinen warmen Dank auszusprechen.

Moskau, 20. Januar 1930.

Aus dem Laboratorium der organischen Chemie an der Universität Kasan

Über die Oxydation ungesättigter Verbindungen durch Peressigsäure

Von **B. A. Arbusow** und **B. M. Michailow**

(Eingegangen am 25. April 1930)

In jüngster Zeit haben J. Böeseken[1]) und seine Mitarbeiter in einer Reihe von Schriften die Oxydation ungesättigter Verbindungen mit Doppelbindung durch Peressigsäure eingehend behandelt.

Aus seinen Versuchsergebnissen zieht J. Böeseken den Schluß, daß sich der Vorgang der Oxydation ungesättigter Verbindungen mit Peressigsäure von dem durch Perbenzoesäure hervorgerufenen Oxydationsprozeß stark unterscheide.

Wenn nämlich bei der Oxydation der Äthylene durch Perbenzoesäure, wie von N. A. Prileshajew und anderen Autoren gezeigt worden ist, Addition von Sauerstoff an die Doppelbindung unter Bildung der entsprechenden Oxyde (I) erfolgt soll nach Böeseken bei der Oxydation der Äthylene durch Peressigsäure Addition der ganzen Peressigsäuremolekel an die Doppelbindung unter Bildung von Monoacetylderivaten der entsprechenden Glykole (II) vor sich gehen.

$$\text{I} \quad >C{=}C< + C_6H_5COOOH = >\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{C{-}C}< + C_6H_5COOH$$

$$\text{II} \quad >C{=}C< + CH_3COOOH = >\underset{OH}{\underset{|}{C}}{-}\underset{OCOCH_3}{\underset{|}{C}}<$$

In unserer vorangegangenen Abhandlung[2]) haben wir am Beispiel des α-Pinens und d Δ^3-Karens dargetan, daß J. Böesekens Schema sich nicht rechtfertigt.

---

[1]) J. Böeseken, Chem. Zentralbl. **1927**, I, 725; **1928**, II, 145; **1929**, I, 2400; **1929**, II, 716.

[2]) Dies Journ. **127**, 1 (1930).

Das in ihr vorgebrachte experimentelle Material enthielt indessen keine Hinweise darüber, ob die Bildung von Oxyden bei der Oxydation mit Peressigsäure eine Allgemeinerscheinung oder von den an den genannten Terpenen haftenden Eigentümlichkeiten verursacht sei. Daher nahmen wir die Oxydation noch anderer Terpene sowie auch einiger Verbindungen aus anderen Klassen, mit denen J. Böeseken gearbeitet hatte, mittels Peressigsäure vor.

Wir oxydierten demnach l-Limonen, Cyclohexen, Anethol, Eugenol und Iso-Eugenol. Die Ergebnisse der Oxydation genannter Verbindungen mit Peressigsäure brachten den in unserem vorhergegangenen Aufsatz vorgebrachten Aufstellungen volle Bestätigung. Bei der Oxydation des l-Limonens mit 1 Äquivalent der Peressigsäure in Ätherlösung ergab sich Limonen-Monooxyd (63 % der Theorie) und bei der Oxydation des letzteren Limonen-Dioxyd, das ebenso wie das erstgenannte in seinen Eigenschaften dem von N. A. Prileshajew[1]) und H. Meerwein[2]) beschriebenen Limonenoxyd und -dioxyd identisch war.

J. Böeseken hatte bei der Oxydation des Cyclohexens ein Monoacetylderivat mit einem Beigemisch von Diacetylderivat in Form eines zähflüssigen Öles und außerdem als Verseifungsresultat der Acetate Cyclohexen-trans-glykol erhalten. Wir erzielten bei der Oxydation des Cyclohexens mit 7prozent. ätherischer Peressigsäurelösung als einziges Reaktionsprodukt Cyclohexenoxyd in der Menge von 67 % der Theorie, das dem von S. S. Nametkin[3]) gewonnenen Cyclohexenoxyd identisch war. Die gleichen Resultate ergaben sich bei Oxydation des Cyclohexens mit einer 20prozent. ätherischen Peressigsäurelösung (Ausbeute an Oxyd 66 % der Theorie). Mithin bilden sich nicht nur bei Benutzung einer 7prozent., sondern auch einer 20prozent. Peressigsäurelösung keine Acetylderivate. Bei Einwirkung von Essigsäure auf das erhaltene Cyclohexenoxyd war keine Reaktion zu beobachten, was mit den Resultaten der Cyclohexenoxydation mittels Peressigsäure in Einklang steht.

---

[1]) N. A. Prileshajew, Ber. **42**, 4814 (1909).
[2]) H. Meerwein, Dies. Journ. [2] **113**, 19 (1926).
[3]) S. S. Nametkin, Ztschr. Russ. Chem. Ges. **55**, 60 (1924).

Bei der Oxydation von Anethol erhielt J. Böeseken einen dicken Sirup von hellbrauner Farbe, der nach seiner Feststellung aus Monoacetat mit geringer Diacetatbeimischung besteht. Es ergaben sich bei der Anetholoxydation mit 8prozent. ätherischer Peressigsäurelösung etwas unerwartete Resultate: als Hauptreaktionsprodukt erhielten wir Anethol-Monoacetat (60 % der Theorie) in Form einer dicken Flüssigkeit vom Siedepunkt 162—163° bei 5 mm, die nach einigen Tagen vollkommen krystallisierte, und eine geringe Menge Anetholoxyd (10 % der Theorie). Diese Monoacetatbildung ließ sich darauf zurückführen, daß das Anetholoxyd sehr leicht die Essigsäure unter Bildung von Monoacetat addiert, was sich uns auch in weiteren entsprechenden Versuchen bestätigte.

So erhielten wir bei der Oxydation von Anethol mit 1,5 prozent. ätherischer Peressigsäurelösung ein vollkommen anderes Bild: es ergaben sich uns nämlich an Anetholoxyd 60 % der Theorie mit Sdp. 122—124° bei 9,5 mm und lediglich Spuren von Monoacetat.

Das Anetholoxyd reagiert mit Eisessigsäure bei Zimmertemperatur heftig unter Bildung von Monoacetat und einer geringfügigen Menge Diacetat.

Das erzielte experimentelle Material berechtigt uns zu nachstehender Folgerung: Die Oxydation der Äthylene mit Peressigsäure verläuft analog der Oxydation mit Perbenzoesäure und läßt als erste Reaktionsprodukte die entsprechenden Oxyde entstehen.

Die Monoacetate sind im Gegensatz zu Böesekens Auffassung sekundäre Reaktionsprodukte.

Der Parallelismus zwischen der Oxydation ungesättigter Verbindungen mit Peressigsäure einerseits und Perbenzoesäure andererseits kann auch an anderen Beispielen nachgewiesen werden. So ist nach H. Meerweins[1]) Beobachtungen die Geschwindigkeit, mit der die Oxydation des Eugenols und Iso-Eugenols bei Anwendung der Perbenzoesäure verläuft, eine verschiedene: das Iso-Eugenol oxydiert sich rasch, und unter den Meerweinschen Versuchsbedingungen hatten in 420 Min. 100 % der Perbenzoesäure reagiert, während das Eugenol sich

[1]) A. a. O.

sehr langsam oxydiert (in 420 Minuten Reaktion nur 20 %). Unsere Versuche zeigten, daß auch bei Verwendung von Peressigsäure das Iso-Eugenol sich rasch oxydiert (8—10 Stdn.), während das Eugenol sogar in 210 Stunden bloß auf 68 % reagiert hatte. Das Oxydationsprodukt des Eugenols und Iso-Eugenols in reiner Form auszuscheiden, gelang nicht, da bei der Ausscheidung Verharzung und Verdickung der Reaktionsprodukte vor sich geht.

Von N. A. Prileshajew[1]) ist an der Zimtsäure gezeigt worden, daß die Carboxylgruppe in der α-Stellung zur Doppelbindung solche Derivate zum Oxydieren durch Perbenzoesäure vollkommen unfähig macht.

Die gleiche Erscheinung beobachteten wir bei den Versuchen, Cumarin mit Peressigsäure zu oxydieren.

Experimenteller Teil

Oxydation von Limonen mit Peressigsäure

Zur Reaktion kamen 30 g l-Limonen mit nachstehenden Konstanten:

Sdp. 57° bei 9 mm $\quad [\alpha]_D^{20} = -113{,}38 \quad \frac{\alpha_c}{\alpha_j} = 1{,}137.$

Das Limonen wurde in 400 ccm Trockenäther gelöst und zur Lösung 27 g oder 1 Mol. 75 prozent. Peressigsäure zufließen gelassen (Überschuß 3,2 g). Nach 40 stündigem Stehen wurde die Lösung neutralisiert, mit geschmolzener Pottasche getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rest im Vakuum bei 10 mm fraktioniert.

1.	65—74°	2,9 g
2.	74—82°	21,1 g
3.	82—110°	8,4 g
	Rest	0,5 g

Nach drei Destillierungen wurden folgende Fraktionen erhalten:

1.	65—74° bei 9,5 mm	3,3 g
2.	74—75,5° bei 9,5 mm	19,0 g
3.	75,5—102° bei 9,5 mm	3,3 g
	Rest	4,5 g

[1]) Ztschr. Russ. Chem. Ges. **44**, 640 (1912).

Die Fraktion mit Sdp. 74—75,5 bei 9,5 mm stellt eine bewegliche Flüssigkeit mit Fruchtgeruch dar:

$$d_0^{20} = 0{,}932 \qquad [\alpha]_D^{20} = -65{,}13^\circ \qquad \frac{\alpha_v}{\alpha_j} = 1{,}134$$

und deckt sich in ihren Konstanten mit Ausnahme der Drehung mit dem von N. A. Prisleshajew und H. Meerwein beschriebenen 1—2-Monooxyd des d-Limonens.

Ausbeute an Monooxyd 63% der Theorie, d. h. die gleiche wie bei Verwendung von Perbenzoesäure.

Oxydation des 1—2-Monooxyds des l-Limonens mit Peressigsäure

Zu 15 g Limonen-Monooxydlösung in 120 ccm Äther kamen 10,9 g 73,47 prozent. Peressigsäure. Die Reaktion war zu Ende nach 68 Stunden. Das Reaktionsprodukt wurde in üblicher Weise behandelt und nach zwei Destillationen lagen nachstehende Fraktionen vor:

1.	75— 90° bei 10 mm	1,4 g
2.	90—106° bei 10 mm	2,6 g
3.	106—108° bei 10 mm	8,5 g
4.	108—110° bei 10 mm	0,6 g
	Rest	0,6 g

Die Fraktion vom Sdp. 106—108° bei 10 mm stellte eine bewegliche Flüssigkeit mit Fruchtgeruch dar.

$$d_0^0 = 1{,}0416; \qquad d_0^{20} = 1{,}0253.$$

Die Analyse derselben ergab folgende Resultate:

Einwage: 0,1809 g Subst.: 0,4760 g CO_2, 0,1642 g H_2O.

$C_{10}H_{16}O_2$	Ber. C 71,37	H 9,59
	Gef. „ 71,20	„ 10,06.

Demnach stellt die Fraktion vom Sdp. 106—108° bei 10 mm sowohl ihren physikalischen Eigenschaften nach wie der Analyse entsprechend das von N. A. Prileshajew beschriebene Limonendioxyd dar.

Das Limonendioxyd ist mit 10 prozent. Schwefelsäure leicht hydratisierbar, wobei beträchtliche Wärmeentwicklung stattfindet und als Resultat sich das amorphe Limonetrit N. A. Prileshajews ergibt.

Oxydation des Cyclohexens mit Peressigsäure

Das Cyclohexen wurde nach dem Senderenschen Verfahren[1]) durch Erhitzung von Cyclohexanol mit Schwefelsäure hergestellt.

Zu 20,8 g Cyclohexenlösung vom Sdp. 84—85° in 400 ccm Trockenäther wurden beim Erkalten 28,5 g 75 prozent. Peressigsäure gefügt (Überschuß 2 g). Die Reaktion war von Wärmeentwicklung begleitet. Nach 68 Stunden (übriggeblieben waren 3,5 g Peressigsäure) wurde die Lösung mit Alkali neutralisiert, die Ätherlösung mit geschmolzener Pottasche getrocknet.

Der nach der Entfernung des Äthers verbleibende Rest gab bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck nachstehende Fraktionen:

1.	80—129°	4,1 g
2.	129—131°	16,5 g
3.	131—136°	0,5 g
	Rest	0,8 g

Bei der zweiten Destillation wurde eine zweite Fraktion mit Sdp. 129,5—130,5° in einer Menge von 13,2 g ausgeschieden, die in allen ihren Eigenschaften mit dem von S. S. Nametkin bei der Oxydation von Cyclohexen durch Perbenzoesäure erhaltenen Cyclohexenoxyd identisch war. Spezifisches Gewicht des gewonnenen Oxyds $d_0^{20} = 0{,}9680$.

Ausbeute an reinem Oxyd 67% der Theorie. Von Monoacetylderivat war auch keine Spur vorhanden.

Bei der Hydratisierung des Oxyds mit 1 prozent. Schwefelsäure ergab sich trans-Glykol nach Umkrystallisierung aus Chloroform–Benzin mit dem Schmp. 102—103°.

Oxydation des Cyclohexens mit 20 prozent. Peressigsäure

19,4 g Cyclohexen in Ätherlösung (80 ccm) wurden mit 25,2 g 79,5 prozent. Peressigsäure (Überschuß 2 g) oxydiert. Die Reaktion verlief stürmisch und trotz Kühlung kam der Äther zum Sieden.

---

[1]) J. P. Senderen, Compt. rend. 154, 1168 (1912).

Nach 18 Stunden wurde die Lösung in der üblichen Weise aufgearbeitet. Nach zwei fraktionierten Destillationen ergaben sich nachstehende Fraktionen:

1.	80—129°	2,7 g
2.	129—131°	13,8 g
	Rest	2,0 g

Ausbeute an reinem Oxyd 60% der Theorie. An Monoacetat ergab sich auch hier nicht das mindeste.

Bei einer Vermischung des Cyclohexenoxyds mit 1 Äquivalent Eisessigsäure war, soweit ersichtlich, keine Reaktion zu beobachten.

Oxydation des Anethols mit 8prozent. Peressigsäure

50 g Anethol vom Sdp. 110° bei 13 mm werden in 365 ccm Trockenäther gelöst und zur Lösung 37,4 g 75prozent. Peressigsäure (Überschuß 2,3 g) zufließen gelassen. Nach 21 Stdn. (verblieben waren 4 g Peressigsäure) wurde die Lösung mit Alkali neutralisiert, mit geschmolzener Pottasche getrocknet und der Äther verjagt.

Der Rest (63,5 g) gab bei der Fraktionierung unter 5 mm nachstehende Fraktionen:

1.	105—140°	8 g
2.	140—165°	53,5 g
	Rest	1,5 g

Nach drei Destillationen ergaben sich die Fraktionen:

1.	109—120° bei 10 mm	3,7 g
2.	120—130° bei 10 mm	5,8 g
3.	130—170° bei 10 mm	3,4 g
4.	162—163° bei 5 mm	41,8 g
	Rest	2,5 g

Fraktion 4 vom Sdp. 162—163° bei 5 mm stellte einen dicken, fast geruchlosen Sirup von schwach gelbgrüner Farbe dar. Nach einigen Tagen war Fraktion 4 durchweg zu einer farblosen, paraffinartigen Masse vom Schmp. 58—61° krystallisiert.

Analyse:

Einwage: 0,1202 g Subst.: 0,2822 g CO_2, 0,0822 g H_2O.

$C_{12}H_{16}O_4$	Ber. C 64,24	H 7,14
	Gef. „ 64,03	„ 7,59.

Somit war die Fraktion 162—163° bei 5 mm ein reines Anethol-glykol-monoacetat. Ausbeute an Monoacetat 55 % der Theorie. Bei der alkalischen Verseifung des Monoacetats wurde Anetholglykol vom Schmp. 62—63°, das mit dem α-Glykol des Anethols[1]) identisch ist, erhalten.

Aus der Fraktion 2 vom Sdp. 120—130° bei 10 mm wurden 3 g einer Substanz vom Sdp. 127—130° bei 12,5 mm ausgeschieden, die reines Anetholoxyd darstellt (s. weiter unten). Oxydausbeute 10 % der Theorie.

Fraktion 1 enthielt nicht in Reaktion getretenes Anethol.

Oxydation des Anethols mit 1,5prozent. Peressigsäure

Zur Reaktion kamen 30 g Anethol in 1140 ccm Trockenäther und 23,2 g 73,5prozent. Peressigsäure (Überschuß 1,6 g). Nach 68 Stunden (3,9 g Peressigsäure blieben unverändert) wurde die Lösung in der gewohnten Weise aufgearbeitet.

Der Rückstand (32 g) ergab nach 4 Destillationen nachstehende Fraktionen:

1.	107—118° bei 10 mm	2,6 g
2.	118—122° bei 9,5 mm	2,2 g
3.	122—124° bei 9,5 mm	18,5 g
4.	124—150° bei 9,5 mm	0,7 g
5.	150—173° bei 9,5 mm	3,0 g
	Rest	1,0 g

Fraktion 3 vom Sdp. 122—124° bei 9,5 mm stellt eine bewegliche, farblose Flüssigkeit mit schwachem Anetholgeruch dar und war reines Anetholoxyd.

Das Anetholoxyd zeigte nachstehende Konstanten:

Sdp. 122,5—123,5° bei 10,5 mm; $d_0^0 = 1{,}0861$; $d_0^{20} = 1{,}0697$.

Analyse:

Einwage: 0,1430 Subst.: 0,3838 g CO_2, 0,1008 g H_2O.

$C_{10}H_{12}O_2$	Ber. C 73,17	H 7,32
	Gef. „ 73,20	„ 7,83

Ausbeute an Anetholoxyd 55,7 % der Theorie, bei Einbeziehung der nahestehenden zweiten Fraktion 62 % der Theorie.

Fraktion 5 bestand in der Hauptsache aus Monoacetat (3 g oder 6,7 % der Theorie).

---

[1]) Bebstein, C. VI, 1123 (1923).

Einwirkung der Essigsäure auf das Anetholoxyd

Zu 8,5 g Anetholoxyd vom Sdp. 122—124° bei 9,5 mm wurden 3,5 g Eisessigsäure (Überschuß 0,4 g) zufließen gelassen. Die Reaktion ging unter starker Wärmeentwicklung vonstatten und die Temperatur des Reaktionsgemisches stieg von 20° auf 70°. Nach 24 Stunden wurde das Reaktionsprodukt im Vakuum bei 6 mm destilliert.

1.	113—164°	1,4 g
2.	164—166°	3,7 g
3.	166—207°	2,3 g
	Rest	1,5 g

Die Fraktion 164—166° bei 6 mm krystallisierte am nächsten Tage und stellte Anethol-glykol-monoacetat dar.

Die Fraktion 166—207° bei 6 mm enthielt anscheinend ein Gemisch von Monoacetat und Diacetat.

Oxydation von Eugenol mit Peressigsäure

Zur Reaktion kamen 20 g Eugenol vom Sdp. 116—118° bei 6 mm und 12,6 g 79,5 prozent. Peressigsäure (10 g, d. i. 0,7 g Überschuß an Peressigsäure) sowie 252 ccm Trockenäther. Das Eugenol oxydiert sich sehr langsam, wie aus den nachstehenden Zahlen ersichtlich wird:

Zeit in Stunden	Oxydiertes Eugenol
24	18,4 %
48	30,3 „
92	43,9 „
138	58,6 „
210	68,3 „

Nach 258 Stunden wurde die Lösung mit Ammoniakgas neutralisiert, von essigsaurem Ammonium abfiltriert, der Äther verjagt und der Rest destilliert.

1.	105—145° bei 4 mm	10,4 g
2.	145—150° bei 4 mm	5,5 g

Im Kolben ein undestillierbarer, verharzter Rest.

Die Hauptmasse der 1. Fraktion ging bei der zweiten Destillation innerhalb 108—110° bei 4 mm über und bestand aus unangegriffenem Eugenol. Aus der 2. Fraktion wurde eine Fraktion vom Sdp. 158,5—159° bei 5,5 mm in einer Menge von

2 g ausgeschieden, die eine dicke, rasch sich gelb färbende Flüssigkeit mit schwachem Zimtgeruch bildete.

Die Analyse dieser Fraktion gab folgende Resultate:

Einwage: 0,1292 g Subst.: 0,3120 g CO_2, 0,0816 g H_2O.

$C_{10}H_{12}O_3$	Ber. C 66,67	H 6,67
	Gef. „ 65,86	„ 7,02.

Demnach kommt die erhaltene Verbindung in ihrer Zusammensetzung dem Eugenoloxyd nahe. Wegen ihrer geringen Menge wurde diese Fraktion nicht näher untersucht.

Oxydation des Iso-Eugenols mit Peressigsäure

Das Iso-Eugenol wurde entsprechend den Anweisungen von Gohkale, Sudborough und Watson[1]) durch Isomerisation von Eugenol mit Ätzkali dargestellt und zeigte den Sdp. 124—126° bei 5 mm. Für den Oxydationsprozeß wurden 25,3 g Iso-Eugenol, 19,5 g 79 prozent. Peressigsäure und 500 ccm Trockenäther genommen.

Die Reaktion verläuft unter Wärmeentwicklung und die Temperatur des Reaktionsgemisches hielt sich $1^1/_2$ Stunden lang auf 30—34°. Nach 15 Stunden war nur ein Peressigsäureüberschuß übriggeblieben. Bei Neutralisation der Ätherlösung mit wäßrigem Alkali erfolgt Verharzung und das gesamte Reaktionsprodukt geht in die wäßrige Lösung über, aus der es auszuscheiden nicht gelingt. Daher wurde entsprechend N. A. Prileshajews Hinweisen[2]) die Neutralisation mit Ammoniakgas unter Schneekühlung vorgenommen. Die Ätherlösung wurde von essigsaurem Ammonium abfiltriert und der Äther verjagt.

Der dunkelbraune Rest ergab bei der Destillation nachstehende Fraktionen:

1. 90—180° bei 6,5 mm . . . . . 8 g
2. 180—190° bei 7,0 mm . . . . . 7,5 g

Im Kolben verblieb eine erhebliche Menge an verharztem Rückstand.

---

[1]) Chem. Zentralbl. 1924, II, 324.
[2]) Ztschr. Russ. Chem. Ges. 43, 615 (1911).

Die Hauptmasse der 1. Fraktion ging nach einer Reihe von Destillationen zwischen 113° und 114° bei 6 mm über und kam in ihren physikalischen Eigenschaften und nach Ausweis der Analyse dem Eugenol nahe.

Analyse der Fraktion 113—114° bei 6 mm:

Einwage: 0,1423 g Subst.: 0,3777 g CO_2, 0,0999 g H_2O.

$C_{10}H_{12}O_2$	Ber. C 73,2	H 7,3
	Gef. „ 72,4	„ 7,7.

Aus der Fraktion 180—190° bei 7 mm wurde nach zwei Destillationen eine Fraktion vom Sdp. 159—160° bei 6 mm abgetrennt, die sowohl dem Siedepunkt als dem Analysenausweis nach der bei der Oxydation des Eugenols hochsiedenden Fraktion nahestand (Eugenoloxyd [?]).

Analyse der Fraktion 159—160° bei 6 mm.

Einwage: 0,1195 g Subst.: 0,2881 g CO_2, 0,0756 g H_2O.

$C_{10}H_{12}O_3$	Ber. C 66,67	H 6,67
	Gef. „ 65,75	„ 7,02.

Die Ergebnisse unserer Versuche zur Oxydation des Eugenols und Iso-Eugenols mittels Peressigsäure gestatten einstweilen noch keine bestimmten Schlüsse und zeigen lediglich, daß die Reaktion, im gegebenen Falle gesteigert, kompliziert verläuft und von beträchtlicher Verharzung begleitet ist. Das weitere Studium der Reaktion ist im Gange.

Es gereicht uns zur angenehmen Pflicht, Herrn Professor A. E. Arbusow an dieser Stelle für seine entgegenkommende Aufmerksamkeit bezüglich der vorliegenden Arbeit unseren verbindlichsten Dank auszusprechen.

Die einschlägigen Arbeiten sind aus den vom Ausschuß für Chemisation der Volkswirtschaft der USSR. dem Laboratorium bewilligten Mitteln bestritten worden.

Mitteilung aus dem Laboratorium für organ. Chemie der Universität Upsala (Prof. Dr. L. Ramberg)

Über cis- und trans-Tetrahydroselenophen-α,α'-dicarbonsäuren

Von **Arne Fredga**

(Eingegangen am 26. April 1930)

Im Anschluß an einige Untersuchungen über $\alpha\alpha'$-Diselencyanadipinsäuren wollte ich auch die $\alpha\alpha'$-Diselenid-adipinsäuren darstellen. Durch Zersetzung der selencyansubstituierten Säuren wurden bisher nur amorphe, wahrscheinlich polymere Verbindungen erhalten. Backer und van Dam[1]) haben kürzlich gezeigt, daß Diselenid-dicarbonsäuren durch Umsetzung von halogensubstituierten Säuren mit Kaliumdiselenid in guter Ausbeute erhalten werden können. Selbst habe ich in einigen Fällen diese Methode mit bestem Erfolge geprüft. Als aber *meso*-Dibrom-adipinsäure mit K_2Se_2 in Reaktion gebracht wurde, erhielt ich, statt der erwarteten Diselenidsäure, eine Verbindung von der Zusammensetzung einer Tetrahydroselenophen-$\alpha\alpha'$-dicarbonsäure; die Hälfte des Selens wurde dabei ausgeschieden:

$$\begin{matrix}CH_2.CHBr.COOH\\ |\\ CH_2.CHBr.COOH\end{matrix} + K_2Se_2 = \begin{matrix}CH_2-CH\\ |\\ CH_2-CH\end{matrix}\!\!\begin{matrix}\diagup COOH\\ Se\\ \diagdown COOH\end{matrix} + 2KBr + Se.$$

Vielleicht könnte man in dieser Reaktion ein Beispiel der allgemeinen Tendenz zur Bildung von Fünferringen sehen.

Der Stammkörper dieser Verbindungen, das Tetrahydroselenophen, ist von Morgan[2]) auf verschiedene Weisen dargestellt und gut charakterisiert worden. Von der $\alpha\alpha'$-Dicarbonsäure dieser Körper kann man zwei Stereoisomere erwarten;

[1]) Recueil d. Trav. Chim. d. Pays-Bas **48**, 1287 (1929).
[2]) Journ. of the Chem. Soc. London **1929**, 1096.

die *trans*-Form soll in optischen Antipoden gespaltet werden können. Die erhaltene Säure schmolz scharf bei 173° und schien unter dem Mikroskop einheitlich. Es wurde deshalb versucht, die andere Form synthetisch darzustellen. Aus *racem*-Dibrom-adipinsäure und Kaliummonoselenid wurde auch eine ebenfalls einheitliche, mit der obigen Verbindung isomere Säure vom Schmp. 195° erhalten. Es verdient bemerkt zu werden, daß die tiefschmelzende, leichtlösliche Dibrom-adipinsäure die hochschmelzende, schwerer lösliche cyclische Verbindung gibt.

Da die Säure vom Schmp. 195° aus *racem*-Dibrom-adipinsäure erhalten wurde, konnte man mit einiger Wahrscheinlichkeit annehmen, daß sie selbst *racem*(*trans*)-Konfiguration besitzen könne. Diese Vermutung wurde durch einen in kleinem Maßstabe ausgeführten Spaltungsversuch mit Brucin bestätigt. Die bei 173° schmelzende Säure muß folglich als die *meso*(*cis*)-Form betrachtet werden.

Die Tetrahydroselenophen-dicarbonsäuren lassen sich in bicarbonatalkalischer Lösung mit Jod titrieren; obwohl die Reaktion gegen Ende der Titrierung nicht ganz momentan verläuft, läßt sich der Umschlagspunkt scharf erkennen. 1 Mol Säure verbraucht 2 Äquivalente Jod; es wird also eine Verbindung des vierwertigen Selens gebildet. Eine durch das Jod bewirkte partielle Dehydrierung des selenhaltigen Ringes ist ausgeschlossen, da auch nichtcyclische Selendicarbonsäuren, z. B. die Selendiglykolsäure, in ähnlicher Weise titriert werden können. Beim Ansäuern mit einer starken Säure wird das Jod quantitativ wieder ausgeschieden und läßt sich mit Thiosulfat titrieren.

Präparative Untersuchungen über die Oxydationsprodukte der Selendicarbonsäuren sind im Gang.

Versuche

Ausgangsmaterialien: Die beiden stereoisomeren $\alpha\alpha'$-Dibrom-adipinsäuren wurden durch Bromieren von käuflicher Adipinsäure erhalten. Die Konfiguration ist von Holmberg[1]) durch Spaltung der niedrigschmelzenden Form in ihre optisch-

[1]) Ber. 58, 1601 (1925).

aktiven Antipoden festgestellt. Das Bromieren und die Trennung der Isomeren wurden in der Hauptsache nach Holmberg ausgeführt. Die erhaltenen Säuren schmolzen nach Umkrystallisieren aus Ameisensäure bei 136—138° bzw. 191—192°.

Wäßrige Lösungen von K_2Se_2 und K_2Se wurden nach Backer und van Dam[1]) dargestellt.

cis-Tetrahydroselenophen-α,α'-dicarbonsäure

15,1 g (0,05 Mol) *meso*-Dibrom-adipinsäure, in etwas Aceton gelöst, wurde mit einer gekühlten Lösung von der berechneten Menge Soda neutralisiert und sofort tropfenweise unter Turbinieren zu einer eisgekühlten Lösung von 0,05 Mol K_2Se_2 gesetzt. Eine reichliche Menge Selen wurde ausgeschieden. Am nächsten Tage wurde das Selen abfiltriert, die etwas gelbliche Lösung mit Schwefelsäure im Überschuß versetzt und wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Ausbeute an Rohprodukt 9 g = 80% der Theorie. Die Säure wurde zweimal aus Essigester und einmal aus Wasser umkrystallisiert; sie bildet Nadeln oder unregelmäßige Tafeln, dickere Krystalle sind schwach grünlichgelb. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Essigester, schwer in Benzol und Chloroform. Schmp. 173°.

Für die Molekulargewichtsbestimmung wurde Aceton gewählt weil die Säure darin besonders leicht löslich ist. Die ebullioskopische Konstante des Acetons wird sehr verschieden angegeben; ich habe den aus der Dampfbildungswärme berechneten Wert 17,1 gebraucht.

0,2550 g Subst.: 0,0900 g Se. — 0,1753 g Subst.: 17,11 ccm 0,0919 n-NaOH (Phenolphthalein). — 0,2826, 0,4820 g Subst. in 13,51 g Aceton: Δ = 0,154°, 0,272°.

$C_6H_8O_4Se$ (223,3) Ber. Se 35,47 Äq.-Gew. 111,6 Mol.-Gew. 223,3
Gef. „ 35,29 „ 111,5 „ 232, 224.

5,00 ccm der bei 25° gesättigten wäßrigen Lösung verbrauchten 31,00 ccm 0,0919 n-NaOH. Löslichkeit bei 25: 0,285 Mol / Liter = 63,6 g / Liter.

Die primäre Dissoziationskonstante wurde durch Leitfähigkeitsmessungen bei 25° bestimmt. Das Leitvermögen ändert sich während der Messung langsam; es konnte festgestellt werden, daß es sich um eine Heterogenreaktion bei den Elek-

[1]) Vgl. Anm. 1 S. 103.

troden, wahrscheinlich eine Oxydation unter Vermittlung des Platins, handelt. Bei den Messungen wurden die vorgewärmten Elektroden in die ebenfalls vorgewärmte Lösung niedergeführt, der Widerstand sofort bestimmt und die Änderung während wenigstens 5 Minuten verfolgt.

$\mu_\infty = 370$ (nach Ostwald geschätzt)

v	μ	$100\,\alpha$	$k \cdot 10^4$
16	23,28	6,292	2,6
32	32,77	8,858	2,7
64	45,71	12,35	2,7
128	63,07	17,04	2,7
256	85,95	23,23	2,7
512	115,9	31,32	2,8
1024	153,5	41,49	2,9

$k_1 = 2{,}7 \cdot 10^{-4}$.

Silbersalz. Die neutralisierte Lösung der Säure gibt mit Silbernitrat einen weißen, amorphen Niederschlag; er verwandelt sich nach 1—2 Tagen in ziemlich große, glänzende Schuppen, die 2 Mol Wasser enthalten. In siedendem Wasser etwas löslich.

0,3517 g Subst.: 0,2137 g AgCl und 0,0595 g Se.

$C_6H_6O_4SeAg_2, 2H_2O$ (473,0)	Ber.	Ag	45,62	Se	16,74
	Gef.	„	45,73	„	16,92

Mit Bleiacetat erhält man einen weißen, in siedendem Wasser löslichen Niederschlag. Kupfersalze erzeugen grüne Färbung.

trans-Tetrahydroselenophen-$\alpha\alpha'$-dicarbonsäure

7,5 g (0,025 Mol) *racem*-Dibrom-adipinsäure, in etwas Wasser gelöst, wurden mit Soda neutralisiert und einer Lösung von 0,025 Mol K_2Se zugesetzt. Die Reaktion fand unter schwacher Wärmeentwicklung statt. Am nächsten Tage wurde, nach Ansäuern mit H_2SO_4, ein rascher CO_2-Strom durchgeleitet, um etwa vorhandenes H_2Se zu entfernen. Etwas Selen wurde dabei abgeschieden. Allmählich krystallisierte auch 1 g Reaktionsprodukt aus; eine größere Menge wurde durch wiederholtes Ausschütteln der Lösung mit Äther erhalten. Ausbeute 3 g. Schmelzpunkt nach zweimaligem Umkrystallisieren aus

Wasser 195°. Weiße Krystalle von rhomboederähnlichem Habitus. Weniger löslich als die *cis*-Verbindung.

0,2310 g Subst.: 0,0816 g Se. — 0,1408 g Subst.: 13,70 ccm 0,0919 n-NaOH (Phenolphthalein). — 0,2331, 0,4498 g Subst. in 13,05 g Aceton: $\Delta = 0{,}134°$, 0,273°.

$C_6H_8O_4Se$ (223,3) Ber. Se 35,47 Äq.-Gew. 111,6 Mol.-Gew. 223,3
Gef. „ 35,33 „ 111,9 „ 228, 216

5,00 ccm der bei 25° gesättigten wäßrigen Lösung verbrauchten 9,78 ccm 0,0919 n-NaOH. Löslichkeit bei 25: 0,090 Mol/Liter = 20,1 g/Liter.

Die Leitfähigkeitsbestimmung wurde wie bei der *cis*-Verbindung ausgeführt.

$\mu_\infty = 370$ (nach Ostwald geschätzt)

v	μ	$100\,\alpha$	$k \cdot 10^4$
32	36,32	9,816	3,3
64	50,70	13,70	3,4
128	69,67	18,83	3,4
256	95,44	25,79	3,5
512	128,6	34,77	3,6
1024	170,0	45,95	3,9

$k_1 = 3{,}4 \cdot 10^{-4}$

Die *trans*-Säure ist also deutlich stärker als die *cis*-Verbindung. Dieses Verhältnis wurde auch bei anderen cyclischen Dicarbonsäuren, z. B. den Hexahydrophthalsäuren[1]) beobachtet. Auch der durch die sekundäre Dissoziation verursachte „Gang" der Konstante ist bei der *trans*-Verbindung größer.

Silbersalz. Weißer, flockiger Niederschlag, der bald feinkrystallinisch wird. Sehr kleine Nadeln mit gerader Auslöschung.

0,3655 g Subst.: 0,2385 g AgCl, 0,0622 g Se.

$C_6H_6O_4SeAg_2$ (437,0) Ber. Ag 49,37 Se 18,12
Gef. „ 49,11 „ 18,11

Gegen Blei- und Kupfersalze verhält sich die Säure wie die *cis*-Verbindung.

Spaltungsversuch

0,22 g (0,001 Mol) der Säure vom Schmp. 195° wurde mit NaOH neutralisiert und mit einer Lösung von 0,002 Mol Brucinchlorhydrat versetzt; das Gesamtvolumen der Lösung war etwa

[1]) Smith, Z. f. phys. Chem. **25**, 210 (1898).

35 ccm. Durch Reiben eines Tropfens der Lösung auf einem Uhrglase wurde Krystallisation hervorgerufen. Am nächsten Tage hatten sich 0,32 g Brucinsalz ausgeschieden. 0,316 g lufttrockenes Salz wurde in Wasser gelöst, das Brucin mit NaOH in Freiheit gesetzt und durch fünfmaliges Ausschütteln mit Chloroform entfernt. Die alkalische Lösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert und auf 40 ccm verdünnt; sie zeigte in 2 dm-Rohr $\alpha_D = -0{,}77°$. Die Mutterlauge wurde in ähnlicher Weise behandelt und auf 100 ccm verdünnt; sie zeigte in 2 dm-Rohr $\alpha_D = +0{,}34°$.

Da eine Analyse des Brucinsalzes nicht ausgeführt wurde, läßt sich über die spezifische Drehung der erhaltenen Präparate nichts Bestimmtes aussagen. Die erhaltenen Drehungswerte scheinen jedoch eine ziemlich hohe Aktivität anzudeuten.

Oxydationsversuche mit Jod

Die Titrierungen wurden in bicarbonatalkalischer Lösung mit 0,0948 n-Jodlösung ausgeführt.

cis-Tetrahydroselenophen-$\alpha\alpha'$-dicarbonsäure

0,1332 g Subst.: 12,62 ccm J-Lösung.

Ber. Äq.-Gew. 111,6 Gef. Äq.-Gew. 111,3

trans-Tetrahydroselenophen-$\alpha\alpha'$-dicarbonsäure

0,1286 g Subst.: 12,22 ccm J-Lösung.

Ber. Äq.-Gew. 111,6 Gef. Äq.-Gew. 111,0

Die Lösung wurde mit HCl angesäuert und mit 0,0962 n-Thiosulfatlösung titriert. Sie verbrauchte 12,09 ccm. Verhältnis Jod/Thiosulfat = 0,996.

Selen-diglykolsäure

0,1273 g Subst.: 13,61 ccm J-Lösung.

Ber. Äq.-Gew. 98,6 Gef. Äq.-Gew. 98,7.

Die Selen-diglykolsäure wurde aus Chloressigsäure und K_2Se dargestellt und aus Benzol + Essigester umkrystallisiert. Sie zeigte gegen Lauge das Äq-Gew. 98,7.

Upsala, April 1930.